

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Patentschrift  
11 DE 32 13384 C2

51 Int. Cl. 5:  
C23 C 22/48  
C 23 C 22/53

21 Aktenzeichen: P 32 13 384.7-45  
22 Anmeldetag: 10. 4. 82  
43 Offenlegungstag: 9. 12. 82  
45 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 31. 1. 91

DE 3213384 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

30 Unionspriorität: 32 33 31

|                      |                      |
|----------------------|----------------------|
| 16.04.81 US 254699 ✓ | 16.04.81 US 254728   |
| 16.04.81 US 254700 ✓ | 20.05.81 US 265487 ✓ |
| 15.06.81 US 273526   | 15.06.81 US 274007 ✓ |
| 17.06.81 US 274601 ✓ |                      |

73 Patentinhaber:

Omi International Corp. (eine Gesellschaft n.d.Ges.d.  
Staates Delaware), Warren, Mich., US

74 Vertreter:

Hauck, H., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing., 8000  
München; Graalfs, E., Dipl.-Ing., 2000 Hamburg;  
Wehnert, W., Dipl.-Ing., 8000 München; Döring, W.,  
Dipl.-Wirtsch.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anwälte, 4000  
Düsseldorf

72 Erfinder:

Crotty, David Edward, Highland Park, Mich., US;  
Lash, Ronald Joseph, Rochester, Mich., US;  
DaFonte jun., Bento, Carson City, Nev., US; Huvar,  
Robert J., Ann Arbor, Mich., US

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

|       |              |
|-------|--------------|
| DE    | 30 31 270 A1 |
| DE-OS | 25 26 832    |
| GB    | 20 32 465 A  |
| GB    | 14 61 244    |
| GB    | 5 86 517     |
| GB    | 3 14 769     |
| US    | 41 71 231    |
| US    | 41 26 490    |
| US    | 39 32 198    |
| US    | 38 80 772    |
| US    | 37 95 549    |
| US    | 37 55 018    |
| US    | 36 82 713    |
| US    | 35 53 034    |
| US    | 30 90 710    |
| US    | 25 59 878    |
| US    | 23 93 663    |
| US    | 20 12 697    |

54 Wäßrige saure Lösung, wäßriges Konzentrat zur Herstellung dieser Lösung und Verfahren zur Passivierung von Metalloberflächen

DE 3213384 C2

BEST AVAILABLE COPY

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine wäßrig saure Lösung zur Passivierung von Metalloberflächen mit den Merkmalen des Oberbegriffes des Patentanspruchs 1. Ferner betrifft die Erfindung ein wäßriges Konzentrat zur Herstellung dieser Lösung und ein Verfahren zur Passivierung von Metalloberflächen.

Es sind bereits viele Chrom enthaltende wäßrige Lösungen zur Behandlung von Oberflächen aus Zink, Zinklegierungen, Cadmium, Cadmiumlegierungen und Aluminium vorgeschlagen worden, um die Korrosionsbeständigkeit dieser Oberflächen zu erhöhen und um ihr Aussehen durch Verleihung eines gelben oder eines blau-glänzenden, eine Chromdeckschicht vortäuschenden Überzugs zu verbessern. Derartige Behandlungslösungen enthielten ursprünglich 6wertiges Chrom und in den letzten Jahren lag der Chrombestandteil als ein Gemisch von 6- und 3wertigem Chrom vor. Die geringere Toxizität des 3wertigen Chroms und die größere Einfachheit und Wirksamkeit in der Behandlung von Abwässern, die 3wertiges Chrom enthalten, hat zu einem größeren Einsatz von Passivierungslösungen geführt, in welchen der Chrombestandteil im wesentlichen vollständig in 3wertigem Zustand vorliegt. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die bekannten  $\text{Cr}^{3+}$ -haltigen Passivierungslösungen die Korrosionsbeständigkeit von Oberflächen aus Zink, Zinklegierungen, Cadmium, Cadmiumlegierungen, Aluminium, Aluminiumlegierungen, Magnesium und Magnesiumlegierungen etwas weniger gut verbessern als die traditionellen  $\text{Cr}^{6+}$ -haltigen Lösungen, so daß eine weitere Verbesserung der  $\text{Cr}^{3+}$ -haltigen Passivierungslösungen weiterhin erforderlich ist.

Der ausgezeichnete Korrosionsschutz, den Cr-6-haltige Passivierungslösungen verleihen, ist im allgemeinen mit einem hellgelben irisierenden Passivierungsfilm verbunden, der in den ASTM-Spezifikationen anerkannt und in sie aufgenommen ist. Üblicherweise sind die Passivierungsfilme von 3wertigem Chrom von klarer bis hellblauer Farbe und geringerem Korrosionsschutz als die gelben Passivierungsfilme von 6wertigem Chrom. Dieses Problem wird weiter dadurch erschwert, daß man von den üblichen Zink- und Cadmium-Cyanidbädern zu sauren und alkalischen cyanidfreien Bädern übergegangen ist, die Metallüberzüge erzeugen, welche für Chrompassivierungsbehandlungen nicht aufnahmefähig sind.

Beispiele für bekannte Zusammensetzungen und Verfahren zur Behandlung von Metalloberflächen sind in den nachstehend aufgeführten US-PSen 23 93 663, 25 59 878, 30 90 710, 35 53 034, 37 55 018, 37 95 549, 38 80 772, 39 32 198, 41 26 490, den GB-PSen 5 86 517 und 14 61 244 sowie der DE-OS 25 26 832 offenbart.

So beschreibt ferner die GB 20 32 465 A eine entsprechende chromfreie Passivierungslösung, die neben Schwefelsäure, Siliciumdioxid, Wasserstoffperoxid einen ersten und zweiten Beschleuniger aufweist, wobei als erster Beschleuniger ein Produkt auf der Basis einer phosphororganischen Verbindung und als zweiter Beschleuniger eine organische Säure oder Borsäure ausgewählt wird.

Auch die US 20 12 697 B ist auf eine chromfreie Passivierungslösung gerichtet. Hierbei besteht die bekannte Lösung aus einer speziellen organischen Säure, einem löslichen Oxidationsmittel sowie Kupfer-, Silber-, Quecksilber-, Molybdän-, Antimon- und/oder Uransalzen.

Die US 41 231 B ist auf eine Chrom III-haltige Passivierungslösung gerichtet; die Fluoridionen, eine Säure mit Ausnahme der Salpetersäure sowie ein Oxidationsmittel aufweist, wobei diese Passivierungslösung auf Zink- oder legierten Zinkoberflächen als Substrat angewendet wird.

Ebenfalls Fluoridionen enthält die aus der US 36 82 713 B bekannte Passivierungslösung. Hierbei ist diese Lösung frei von Chromionen und weist neben den freien Fluoridionen zusätzlich noch komplexe Fluoride der Metalle Bor, Titan, Zirkonium und Eisen auf. Als Oxidationsmittel schlägt diese Schrift ein Produkt auf Basis eines Nitrobenzolsulfonates bei einem pH-Wert zwischen 3 und 6,8 vor.

Die US 3 14 769 B beschreibt eine Lösung zur Erzeugung eines Manganoxid-Überzuges auf Eisen oder Eisenlegierungen sowie Aluminium und Magnesium. Hierbei weist dies nicht alkalische Lösung wasserlösliche Permanganate auf, die durch Zusatz, beispielsweise von Wasserstoffperoxid, in die entsprechenden Manganoxid-Überzüge umgewandelt werden.

Hierbei dient der Zusatz des Wasserstoffperoxids nur zur Beschleunigung der Umwandlung des wasserlöslichen Permanganates.

Eine Lösung mit den Merkmalen des Oberbegriffes des Patentanspruchs 1 ist aus der DE 30 31 270 A1 bekannt. Hierbei erfordert die bekannte Lösung stets ein organisches Aktivierungsmittel, wobei das organische Aktivierungsmittel aus der Gruppe der Carbonsäuren und/oder löslichen Derivaten davon ausgewählt ist. Als Oxidationsmittel werden in der DE 30 31 270 A1 Metallsulfate und -nitrate genannt. Bei der bekannten Lösung ist nicht zwangsläufig die Lösung auf einen stark sauren pH-Wert eingestellt.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Lösung, ein wäßriges Konzentrat zur Herstellung dieser Lösung, sowie ein Verfahren der angegebenen Art zur Verfügung zu stellen, die bzw. durch das eine besonders korrosionsfeste Oberfläche auf Zink, Zinklegierungen, Cadmium, Cadmiumlegierungen, Aluminium oder Magnesium erzeugt bzw. erzeugt wird.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch eine wäßrige saure Lösung mit den kennzeichnenden Merkmalen des Patentanspruchs 1 sowie durch ein wäßriges Konzentrat mit den Merkmalen des Patentanspruchs 22 und ein Verfahren mit den kennzeichnenden Merkmalen des Patentanspruchs 25 gelöst.

Erfindungsgemäß wird somit eine wäßrige saure Lösung zur Passivierung von Oberflächen aus Zink, Zinklegierungen, Cadmium, Cadmiumlegierungen, Aluminium oder Magnesium vorgeschlagen, die einen pH-Wert im Bereich von 1,2—2,5 und Ionen von mindestens einem der Metalle Eisen, Kobalt, Molybdän, Aluminium, Chrom und Cer in Form eines Halogensalzes aufweist. Hierbei umfaßt die wäßrige saure Lösung ferner ein Oxidationsmittel aus der Gruppe Wasserstoffperoxid oder Peroxide in einer Menge von 1—20 g/l Wasserstoffperoxid oder berechnet auf der Basis des Gewichtes von Wasserstoffperoxid gleicher Wirksamkeit sowie Ionen von mindestens zwei Metallen aus der Gruppe der vorstehend genannten Metalle oder Nickel, Mangan, Lanthan und einem Lanthanidengemisch, wobei diese Ionen auch als Sulfat oder Nitrat vorliegen können.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Passivierung von Oberflächen aus Zink, Cadmium, Aluminium, Magnesium oder aus Legierungen der vorgenannten Metalle werden diese mit der zuvor beschriebenen wäßrigen Lösung bei einer Temperatur von 4°C bis 66°C für 10 Sekunden bis 1 Minute zur Bildung des entsprechenden Passivierungsfilmes in Kontakt gebracht.

Die erfindungsgemäße Lösung bzw. das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders gut für die Behandlung von aus alkalischen und sauren Cyanid-freien galvanischen Bädern erhaltenen Zink- und Cadmium-Überzügen geeignet, um diesen verbesserte Korrosionsbeständigkeit zu verleihen, ohne jedoch auf die Behandlung solcher Überzüge beschränkt zu sein. Besonders zufriedenstellende Ergebnisse werden bei galvanischen Dekorations-Zink- und Cadmium-Überzügen des glänzenden und des halbgänzenden Typs erhalten, obwohl auch auf Zink- und Zinklegierungs substraten, wie galvanisierte Substrate, Zink-Spritzgußteile und Substrate aus Cadmium oder Cadmiumlegierungen, die vornehmlich Cadmium enthalten, gute Ergebnisse erzielt werden. Obwohl die erfindungsgemäße Lösung in ihren verschiedenen Aspekten, wie hierin beschrieben, besonders für die Behandlung von Zink- und Zinklegierungs-Oberflächen geeignet ist, ist festgestellt worden, daß gute Ergebnisse auch bei der Behandlung von Oberflächen aus Aluminium, Aluminium-Legierung, Magnesium und Magnesium-Legierung zur Bildung eines Passivierungs-Films oder -Überzugs erhalten werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die Oberflächen aus Zink, Cadmium, Zinklegierung, Cadmiumlegierung, Aluminium und Magnesium mit der wäßrigen sauren Lösung bei einer Temperatur im Bereich von 4 bis 66°C für 10 Sek. bis 1 Min. behandelt, um den gewünschten Passivierungsfilm zu bilden.

Die erfindungsgemäße Lösung kann auf das Substrat durch Sprühen, Eintauchen, Überspülen oder dergl. für eine zur Bildung des Passivierungsfilms ausreichende Zeit aufgebracht werden. Die Lösung wird in einem Temperaturbereich von 21 bis 32°C gehalten. Temperaturen von über 32°C führen leicht zu einem raschen Verlust an Peroxid-Oxidationsmitteln, wogegen Temperaturen unter 21°C die Aktivität des Bades herabsetzen, was längere Zeiten zur Bildung eines Passivierungsfilms vorgegebener Dicke und Farbintensität erforderlich macht. Insbesondere Kontaktzeiten von 20 bis 30 Sek. bis 1 Min. führen zu zufriedenstellenden Ergebnissen. Besonders bevorzugt ist eine Kontaktzeit von 30 Sek.

Gemäß einer ersten Ausführungsform wird eine Lösung vorgeschlagen, die keine Chromionen enthält und besonders wirksam ist, Oberflächen aus Zink, Cadmium und Aluminium sowie Legierungen davon Korrosionsbeständigkeit zu verleihen. Hiermit wird selektiv ein klarer, blauglänzender oder ein klarer, hellgelber Passivierungsfilm aus Oberflächen aus Zink, Zinklegierung, Cadmium, Cadmiumlegierung, Aluminium und Magnesium erhalten, der diesen Oberflächen eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit verleiht. Dabei ist das Verfahren einfach zu kontrollieren und durchzuführen, leistungsfähig und wirtschaftlich.

Um dies zu erreichen, wird eine wäßrige saure Lösung angesetzt, die als ihre wesentlichen Bestandteile Wasserstoffionen zur Einstellung eines pH-Wertes von 1,2 bis 2,5, wobei die Wasserstoffionen gewöhnlich in Form von Mineralsäuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure, eingeführt werden; ein Oxidationsmittel, von denen Wasserstoffperoxid selbst vorzugsweise in einer Menge von etwa 1 bis etwa 20 g/l, bevorzugt wird; Eisen- und Kobaltionen in einer Menge, die ausreicht, dem behandelten Substrat erhöhte Korrosionsbeständigkeit zu verleihen und vorzugsweise im Bereich von etwa 0,02 bis etwa 1 g/l zur Bildung eines blauglänzenden oder klaren Passivierungsfilms liegt, enthält.

Die erfindungsgemäße Lösung enthält das Oxidationsmittel allgemein in einer Menge, die die Aktivierung der Metalloberfläche und Bildung eines Passivierungsfilms darauf bewirkt, sowie Eisen- und Kobaltionen in Mengen, die die Passivierung des Bades bewirken und dem Passivierungsfilm die notwendige Anfangshärte gibt. Ferner kann die Behandlungslösung wahlfrei Cerionen enthalten, und zwar in einer Menge, die eine weitere Aktivierung des Bades und die Förderung der Bildung eines klaren hellgelben Passivierungsfilms bewirkt. Außerdem kann die Lösung wahlfrei Halogenionen, einschließlich Fluor-, Chlor- und Brom-Ionen zur Erhöhung der Härte des Passivierungsfilms sowie ein oder mehrere verträgliche Netzmittel, vorzugsweise in kleiner Menge, zur Erreichung guten Kontakts mit dem zu behandelnden Substrat enthalten. Die Eisen- und Kobalt-Ionen werden üblicherweise als unlösliche und verträgliche Salze, einschließlich Sulfate, Nitrate und Halogenide eingeführt. Die Konzentration von Eisenionen plus Kobaltionen für eine geeignete Aktivierung der Lösung wird im Bereich von etwa 0,02 bis etwa 1 g/l, vorzugsweise von etwa 0,1 bis etwa 0,2 g/l gehalten. Die Eisenionen und die Kobaltionen liegen jeder für sich in Mengen von etwa 0,01 bis 0,5 g/l, vorzugsweise von etwa 0,05 bis etwa 0,1 g/l vor.

Wenn ein Passivierungsfilm von hellgelbem Aussehen gewünscht wird, enthält die Lösung ferner Cerionen in Mengen, so daß eine weitere Aktivierung bewirkt und dem Passivierungsfilm auf dem behandelten Substrat eine klar gelbe Farbe bzw. eine irisierende hellgelbe Farbe verliehen wird. Die Cerionen können in die Lösung in Form eines löslichen und verträglichen Cer-Salzes eingeführt werden, einschließlich Cersulfat ( $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ); Halogensalze wie Cer-Chlorid ( $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ); oder Nitratsalze, wie Cer-Nitrat ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Gewöhnlich wird mindestens ein kleiner Anteil der Cer-Ionen in die Lösung in 4wertigem Zustand eingeführt, um die charakteristische gelbe Farbe des  $\text{Ce}^{4+}$  in dem Passivierungsfilm zu erzeugen. Oxidationsmittel, wie z. B. Wasserstoffperoxid, wandeln sich jedoch an der Grenzfläche des zu behandelnden Substrats infolge des dort herrschenden höheren pH-Wertes von einem Reduktionsmittel wieder in ein Oxidationsmittel zurück und oxidieren mindestens einen Teil der  $\text{Ce}^{3+}$ -Ionen zu  $\text{Ce}^{4+}$ -Ionen, die im Film abgeschieden werden und diesem die charakteristische gelbe Farbe verleihen. Demgemäß können, wenn solche Oxidationsmittel, wie beispielsweise Wasserstoffperoxid, verwendet werden, alle Cer-Ionen, wenn gewünscht, der Lösung in 3wertigem Zustand zugeführt werden. Ein Teil davon wird an der Grenzfläche des Substrats in den 4wertigen Zustand übergeführt. Der Passivierungsfilm enthält gewöhnlich ein Gemisch von Verbindungen des 3wertigen und des 4wertigen Cers, wobei die Intensität der gelben Farbe des Films von der Konzentration der vorhandenen Verbindungen des 4wertigen Cers bestimmt wird. Die Cer-Ionen verleihen dem Passivierungsfilm nicht nur eine hellgelbe Farbe, sondern verbessern auch die Korrosionsbeständigkeit des behandelten

Substrats. Wegen der Lösungsschwierigkeiten wird Cersulfat der Lösung vorzugsweise in Form einer sauren Lösung, wie einer verdünnten Schwefelsäurelösung, die Cersulfat gelöst enthält, zugesetzt.

Die Konzentration der Cer-Ionen in der Lösung kann im Bereich von 0,5 bis 10 g/l liegen; bevorzugt werden Konzentrationen von 1,0 bis 4,0 g/l eingesetzt. Die Konzentration der Cer-Ionen wird teilweise von der gewünschten Farbintensität des gelben Überzugs bestimmt, wobei höhere Cer-Ionenkonzentrationen eine entsprechende Verstärkung der gelben Farbe des Passivierungsfilms bewirken.

Aus Kostengründen werden die Cer-Ionen vorzugsweise in Form eines im Handel erhältlichen Gemisches von Salzen der seltenen Erden der Lanthaniden-Reihe, welches Cer-Verbindungen als Hauptbestandteil enthält, eingearbeitet. Ein solches im Handel erhältliches Material ist eine Cer-chloridlösung mit einem Feststoffgehalt von etwa 46%, wovon der überwiegende Teil  $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ist. Die Cer-chlorid-Lösung wird erhalten aus einem Konzentrat seltener Erdoxide, das mindestens 99% seltene Froloxide enthält, wovon 96%  $\text{CeO}_2$ , 2,7%  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 1%  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  und 0,3%  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  sind. Ebenso kann eine handelsübliche Cer-Sulfatlösung mit einem Feststoffgehalt von etwa 42%, eingesetzt werden, wovon der Hauptteil  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ist; auch diese Lösung enthält andere seltene Erden in den vorstehend genannten geringen Mengen.

Die erfindungsgemäße Lösung kann in üblicher Weise durch Verwendung eines Konzentrates, das die aktiven Bestandteile mit Ausnahme der Cer-Ionen und des Oxidationsmittels enthält, hergestellt werden, das mit Wasser, dem die Cer-Ionen zugefügt sind, wenn solche eingesetzt werden, verdünnt werden kann. Das Oxidationsmittel wird separat zugegeben, um eine Lösung zu erhalten, die die Bestandteile in den gewünschten Konzentrationen enthält. In gleicher Weise kann die Lösung kontinuierlich oder periodisch ergänzt oder wieder aufgefrischt werden, indem ein Konzentrat der aktiven Bestandteile, ausgenommen die Cer-Ionen und das Oxidationsmittel, welche der Lösung gesondert zugegeben werden, zugefügt wird. So kann z. B. ein Wiederauffrischungs-Konzentrat 0,5 bis 50 g/l und, falls erwünscht, eine geeignete oberflächenaktive Substanz in einer Menge von bis zu 5 g/l enthalten. Ein solches Wiederauffrischungskonzentrat ist geeignet, mit 96 Vol.-% Wasser, dem ggf. Cer-Ionen zugesetzt sind, verdünnt zu werden. Ein Oxidationsmittel wird zugesetzt, um eine Lösung zu erhalten, die die aktiven Bestandteile innerhalb der vorstehend genannten Bereiche enthält. Das Oxidationsmittel, wie z. B. Wasserstoffperoxid, wird dem Bad vorzugsweise in Form einer im Handel erhältlichen 35 bis 40 Vol.-%igen Lösung zugesetzt.

Wie weiter vorn gesagt, ist es zweckmäßig, das Cer-Sulfat wegen seiner geringen Löslichkeit in Form einer wäßrigen sauren Lösung einzuarbeiten. Die Verwendung von Cer-Sulfat in den hohen Konzentrationen, die zur Herstellung eines Konzentrates mit den übrigen aktiven Bestandteilen, ausgenommen dem Peroxid, erforderlich sind, führt normalerweise zum Ausfallen der Cer-Verbindung. Selbst wenn das Cer als Halogenid oder Nitrat eingesetzt wird, verursachen Sulfat-Ionen, die in das Konzentrat durch einen der anderen Bestandteile eingeführt worden sind, einen Niederschlag.

Demgemäß wird das Cer-Konzentrat vorzugsweise als separate Zusatzkomponente hergestellt; es können wäßrig saure Lösungen von Cer-Chlorid oder Cer-Sulfat einer Cer-Ionenkonzentration von 200 bis 320 g/l vorzugsweise 60 bis 100 g/l sein.

Die Lösung enthält Wasserstoffionen in einer solchen Konzentration, daß ein pH-Wert von 1,2 bis 2,5, insbesondere von 1,5 bis 2,0, gewährleistet ist. Die Einstellung des gewünschten pH-Wert-Bereiches kann mit vielen verschiedenen Mineralsäuren und organischen Säuren vorgenommen werden, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure, wobei Schwefelsäure und Salpetersäure bevorzugt werden. Das Vorliegen von Sulfat-Ionen in der Lösung hat sich als vorteilhaft für die Erreichung der gewünschten Passivierung des Substrats erwiesen. Die Sulfat-Ionen können durch Zusatz von Schwefelsäure oder von Sulfaten der anderen Lösungsbestandteile eingeführt werden. Die Sulfat-Ionen-Konzentration kann im Bereich von bis zu etwa 15 g/l liegen, bevorzugt wird eine Konzentration von 0,5 bis 5 g/l eingestellt.

Die erfindungsgemäße Lösung enthält ein oder mehrere miteinander verträgliche Oxidationsmittel. Dazu gehören Wasserstoffperoxid und Metallperoxide, von denen die Alkalimetallperoxide bevorzugt werden. Besonders bevorzugt wird handelsübliches Wasserstoffperoxid, das etwa 25 bis 60 Vol.-% Peroxid enthält. Es können auch andere Peroxide wie Zinkperoxid verwendet werden. Außerdem haben sich Ammonium- und Alkalimetallpersulfate als wirksame Oxidationsmittel erwiesen.

Die Konzentration des Oxidationsmittels oder des Gemisches von Oxidationsmitteln wird so gesteuert, daß das gewünschte Oberflächenaussehen des behandelten Substrats erzielt wird. Die Konzentration des Oxidationsmittels kann im allgemeinen Bereich von 1 bis 20 g/l, vorzugsweise von 3 bis 7 g/l, liegen, berechnet auf Basis des Gewichts von Wasserstoffperoxid gleicher Wirksamkeit (berechnet als  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

Die Lösung kann als wahlfreien aber vorzugsweise eingesetzten Bestandteil Halogen-Ionen enthalten, einschließlich Chlor-Brom- und Fluor-Ionen, welche, wie gefunden wurde, die Härte des Films auf dem behandelten Substrat erhöhen. Die Halogen-Ionen oder Gemische davon können üblicherweise in Form von Alkalimetallsalzen oder Ammoniumsalzen sowie Salzen der weiter oben aufgeführten Metalle eingeführt werden. Die Konzentration des Gesamthalogens im Bad reicht normalerweise bis zu 8 g/l, wobei Konzentrationen von 0,1 bis 2,5 g/l typisch sind. Ebenso kann die Gesamthalogenkonzentration in der Lösung normalerweise bis 2 g/l, z. B. im Bereich von 0,1 bis 0,5 g/l liegen.

Außerdem kann die Verwendung einer kleinen wirksamen Menge eines verträglichen Netzmittels zu guten Ergebnissen hinsichtlich der Eigenschaften des abgeschiedenen Passivierungsfilms führen. Wenn ein Netzmittel eingesetzt wird, so kann es in Mengen bis zu 1 g/l vorliegen, wobei Konzentrationen von 50 bis etwa 100 mg/l bevorzugt werden.

Geeignete Netzmittel schließen aliphatische nichtschäumende Fluorcarbonsulphonate ein. Etwa 100 mg/l in der fertigen Lösung verbessern die Farbe und Härte des Passivierungsfilms. Eine weitere Gruppe geeigneter Netzmittel sind die Sulfoderivate der Bernsteinsäure. Ein Beispiel hierfür ist der Dihexylester der Natriumsulfobernsteinsäure. Ebenso sind die Sulfonate von Naphthalin, insbesondere linear-Alkyl-naphthalin-sulfonate, als

Netzmittel geeignet.

Gemäß eines zweiten Aspekts wird eine Lösung bzw. ein Verfahren vorgeschlagen, die bzw. das Oberflächen aus Zink, Zinklegierung, Cadmium, Cadmiumlegierung sowie Aluminium und Magnesium verbesserte Korrosionsbeständigkeit verleiht und einen gewünschten Oberflächen-Finish im Bereich von klarem Glanz bis zu hellem blauglänzendem Aussehen ergibt. Das Verfahren ist einfach zu kontrollieren und durchzuführen, leistungsfähig und wirtschaftlich zu betreiben. Bei dieser sowie der nachfolgend noch beschriebenen dritten bis siebten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Lösung bzw. dem Verfahren werden 3wertige Chrom-Ionen verwendet.

Eine zweite Ausführungsform der Lösung enthält als wirksame Bestandteile: Chrom-Ionen, die im wesentlichen im 3wertigen Zustand vorliegen, vorzugsweise im Bereich von 0,05 g/l bis zur Sättigung; Wasserstoffionen, um den pH-Wert der Lösung auf einen 1,5 bis 2,2 einzustellen, was gewöhnlich durch Mineralsäure, wie z. B. Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure, geschieht; ein Oxidationsmittel, vorzugsweise Wasserstoffperoxid, in einer Konzentration von 1 bis 20 g/l; und Eisen-Ionen, vorzugsweise in einer Konzentration von 0,05 bis 0,5 g/l, z. B. im Ferri-Zustand, in Kombination mit Ionen mindestens eines Metalls aus der Gruppe von Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Lanthan, einem Lanthanid-Gemisch und Gemischen davon, die in einer Menge vorliegen, die ausreicht, dem behandelten Substrat verbesserte Korrosionsbeständigkeit zu verleihen, die Lösung zu aktivieren und einen Chrom-Passivierungsfilm auf dem Substrat zu bilden. Wie bereits vorstehend dargelegt, kann die Lösung ferner wahlfrei Halogen-Ione zur Erhöhung der Härte des Überzugs sowie ein Netzmittel enthalten.

Während diese zweite Ausführungsform der Erfindung in gleicher Weise wie die erste anwendbar ist, wird im Fall von galvanischen dekorativen Zinküberzügen eine Verbesserung des Aussehens solcher Substrate zusätzlich zur Korrosionsbeständigkeit durch den Passivierungsfilm verliehen, dessen Aussehen von klar glänzend bis hellblau glänzend, was das Aussehen eines Chromüberzuges vortäuscht, reicht.

Die Lösung enthält: ein Oxidationsmittel in einer Menge, die Aktivierung des hydratisierten 3wertigen Chroms unter Bildung eines Chromatfilms auf der Metalloberfläche bewirkt; Eisen-Ionen im Ferri-Zustand in einer Konzentration von 0,05 bis 0,5 g/l; und Ionen mindestens eines zusätzlichen Metalls aus der Gruppe von Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Lanthan und Gemischen davon in einer Menge, die dem gelatinösem Chromatfilm eine wesentliche Anfangshärte gibt.

Die  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen können in Form irgendeines badlöslichen und verträglichen Salzes eingearbeitet werden, wie Chrom-Sulfat ( $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_2$ ), Chromalaun ( $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ ), Chromchlorid ( $\text{CrCl}_3$ ), Chrombromid ( $\text{CrBr}_3$ ), Chromfluorid ( $\text{CrF}_3$ ) oder Chromnitrat ( $\text{CrNO}_3$ ). Die  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen können auch durch Reduktion einer 6wertiges Chrom enthaltenden Lösung eingeführt werden, wobei irgendein geeignetes bekanntes Reduktionsmittel eingesetzt wird, das eine im wesentlichen vollständige stöchiometrische Reduktion aller  $\text{Cr}^{6+}$ -Ionen in  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen bewirkt.

Die Konzentration der  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen der Lösung kann im Bereich von 0,05 g/l bis zur Sättigung liegen, wobei Mengen von 0,2 bis 2 g/l bevorzugt werden. Beispielsweise enthält eine im Betrieb befindliche Lösung 0,5 bis 1 g/l  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen.

Die Lösung enthält ferner Eisen-Ionen, vorzugsweise in Mengen von 0,05 bis 0,5 g/l, insbesondere von 0,1 bis 0,2 g/l. Die Eisen-Ionen in Lösung liegen wegen der Anwesenheit von Oxidationsmittel überwiegend im Ferri-Zustand vor, obwohl sie auch in der Ferro-Form zugesetzt werden können. Wie im Fall der Chrom-Ionen können die Eisen-Ionen dem Bad in Form irgendeines löslichen und verträglichen Eisensalzes, wie Ferro-Ammoniumsulfat, Ferrisulfat, Ferrinitrat oder Eisenhalogenid, zugesetzt werden. Ferrisulfat wird aus wirtschaftlichen Gründen bevorzugt. Darüber hinaus werden mit diesem Salz gleichzeitig die gewünschten Sulfat-Ionen in die Lösung eingeführt.

Zusätzlich zu den Eisen-Ionen enthält die Lösung ferner die Ionen mindestens eines weiteren Metalls aus der Gruppe von Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Lanthan sowie Gemische davon. Die vorstehenden Metallionen oder Gemische von Metallionen werden, wie im Fall der Eisenionen, in Form von badlöslichen und verträglichen Salzen, einschließlich den Sulfaten, Nitraten und Halogeniden eingeführt. Aus wirtschaftlichen Gründen werden die Lanthan-Ionen nicht als reine Lanthan-Verbindung eingesetzt, sondern als ein Gemisch von Salzen seltener Erden der Lanthaniden-Reihe (nachstehend mit "Lanthanidgemisch" bezeichnet), welches Lanthanverbindungen als Hauptbestandteil enthält. Ein im Handel erhältliches Lanthanidgemisch besitzt die allgemeine Formel  $\text{La}_x\text{SE}_{1-x}\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{SE}$  = seltene Erden) und ist als 55 bis 60%ige Lösung erhältlich. Die Lösung wird hergestellt aus einem Konzentrat seltener Erdoxide (SEO), das mindestens 46 Gew.-% Gesamt-SEO enthält, wovon etwa 60% Lanthanoxid ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), 21,5% Neodymoxid ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ), 10% Ceroxid ( $\text{CeO}_2$ ), 7,5% Praseodymoxid ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ) und 1% restliche SEO sind.

Die Anwesenheit der anderen seltenen Erden in der Lösung scheint sich in den niedrigen Konzentrationen, in denen sie vorliegen, nicht schädlich auszuwirken und kann ferner zur Aktivierung der Lösung zur Bildung des Passivierungsfilms beitragen.

Die Konzentration, in der die weiteren Metall-Ionen vorliegen, um eine geeignete Aktivierung des Behandlungsbades zu bewirken, liegt im Bereich von 0,02 bis 1 g/l, vorzugsweise von 0,1 bis 0,2 g/l.

Die Lösung gemäß der zweiten Ausführungsform kann in üblicher Weise unter Verwendung eines Konzentrats hergestellt werden, das die aktiven Bestandteile, ausgenommen das Oxidationsmittel, in einer Konzentration enthält, so daß nach Verdünnen mit Wasser die erfindungsgemäße Lösung mit den Bestandteilen innerhalb der gewünschten Konzentrationsbereiche resultiert.

In ähnlicher Weise kann die Wiederauffrischung oder Ergänzung der Lösung kontinuierlich oder periodisch vorgenommen werden, indem die Lösung ein Konzentrat der aktiven Bestandteile, ausgenommen das Oxidationsmittel, zugesetzt wird. Typischerweise enthält ein derartiges Konzentrat 10 bis 30 g/l Chrom-Ionen, 0,5 bis 10 g/l Eisen-Ionen, 5 bis 50 g/l Ionen mindestens eines weiteren Metalls aus der Gruppe von Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Lanthan, Lanthanidgemisch oder Gemischen davon, Halogen-Ionen bis zu 20 g/l und eine

geeignete oberflächenaktive Substanz in einer Menge bis zu 5 g/l. Ein solches Konzentrat kann mit etwa 98,5 Vol.-% Wasser verdünnt werden, um eine Lösung zu erzeugen, das die aktiven Bestandteile innerhalb der spezifischen Bereiche enthält. Das Oxidationsmittel, wie z. B. Wasserstoffperoxid, wird dem Bad separat zugesetzt, vorzugsweise in Form einer im Handel erhältlichen, etwa 35 bis 40 Vol.-%igen Wasserstoffperoxid-Lösung.

Eine dritte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Lösung ermöglicht die Herstellung, eines klaren, hellgelben Passivierungsfilmes auf Oberflächen aus Zink, Zinklegierung, Cadmium, Cadmiumlegierung, Aluminium und Magnesium, der eine Korrosionsbeständigkeit besitzt, die nahezu oder gleich ist zu der Korrosionsbeständigkeit eines Filmes, der mit den bekannten, 6wertiges Chrom enthaltenden Passivierungslösungen hergestellt wird.

Hierbei enthält die erfindungsgemäße Lösung die als wesentliche Bestandteile Chrom-Ionen, die im wesentlichen vollständig in 3wertigem Zustand in einer Konzentration von etwa 0,05 g/l bis zur Sättigung vorliegen; Wasserstoff-Ionen zur Einstellung des pH-Wertes der Lösung auf 1,2 bis 2,5, was gewöhnlich durch Einführen von Mineralsäuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure geschieht; ein Oxidationsmittel, in einer Konzentration von 1 bis 20 g/l, wovon Wasserstoffperoxid selbst bevorzugt wird; und Cer-Ionen in einer Menge, die die Aktivierung des Bades und die Bildung eines klaren hellgelben Chrom-Passivierungsfilms auf dem behandelten Substrat bewirkt.

Zusätzlich zu den Cer-Ionen kann die Lösung wahlfrei, aber vorzugsweise Ionen eines weiteren Metalls, ausgewählt aus der Gruppe von Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Lanthan, Lanthanidgemisch und Gemische davon enthalten, um eine weitere Aktivierung der Lösung und die Bildung eines Passivierungsfilms zu bewirken. Wie in Verbindung mit den weiter vorn beschriebenen Ausführungsformen der Erfindung schon erwähnt, kann die Lösung wahlfrei auch Halogen-Ionen enthalten, um dem Überzug Härte zu verleihen, und zusätzlich eine kleine Menge eines Netzmittels. Die Cer-Ionen können bei dieser dritten Ausführungsform in gleicher Weise wie in Verbindung mit der ersten Ausführungsform beschrieben, in die Lösung eingearbeitet werden.

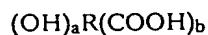
Zusätzlich zu den Cer-Ionen kann die Lösung ferner, wahlfrei und vorzugsweise, Ionen mindestens eines weiteren Metalls aus der Gruppe von Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Lanthan, Lanthanidgemischen und Gemischen davon enthalten. Derartige Metall-Ionen können in gleicher Weise wie vorstehend beschrieben, in die Lösung eingearbeitet werden.

Die Lösung kann in üblicher Weise unter Verwendung eines Konzentrats, das die aktiven Bestandteile, ausgenommen die Cer-Ionen und das Oxidationsmittel, enthält, hergestellt werden. Anschließend wird das Konzentrat mit Wasser verdünnt, dem dann die Cer-Ionen und das Oxidationsmittel separat zugeführt werden. In ähnlicher Weise kann die Wiederauffrischung der Lösung kontinuierlich oder periodisch unter Verwendung des Konzentrats der aktiven Bestandteile, außer den Cer-Ionen und dem Oxidationsmittel, welche der Lösung einzeln und separat zugegeben werden, erfolgen. Typischerweise enthält ein Konzentrat zur Wiederauffrischung der Lösung 10 bis 80 g/l Chrom-Ionen, 0,5 bis 50 g/l Ionen eines weiteren Metalls aus der Gruppe von Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Lanthan, Lanthanidgemisch oder Gemischen davon; Halogen-Ionen bis zu 20 g/l und, wenn verwendet, eine geeignete oberflächenaktive Substanz in einer Menge bis zu 5 g/l. Ein solches Konzentrat kann mit etwa 96 Vol.-% Wasser verdünnt werden, dem Cer-Ionen und ein Oxidationsmittel zugesetzt worden sind, um so eine entsprechende Lösung herzustellen. Das Oxidationsmittel, wie z. B. Wasserstoffperoxid, wird der Lösung getrennt, vorzugsweise in Form eines im Handel erhältlichen etwa 35 bis 40 Vol.-%igen Wasserstoffperoxids, zugesetzt.

Wie bereits vorstehend beschrieben wurde, ist es wegen der geringen Löslichkeit von Cer-Sulfat zweckmäßig, diesen Bestandteil der Lösung in Form einer wäßrigen sauren Lösung zuzufügen.

Nach einer vierten Ausführungsform der Erfindung wird eine Lösung bzw. ein Verfahren bereitgestellt, womit Oberflächen aus Zink, Zinklegierung, Cadmium, Cadmiumlegierung sowie Aluminium und Magnesium verbesserte Korrosionsbeständigkeit verliehen wird sowie ein erwünschter Oberflächenfinish, dessen Aussehen von klarem Glanz zu hellem Blau-Glanz bis zu gelb irisierend reichen kann. Die Lösung erzeugt einen Passivierungsfilm verbesserter Klarheit und Anfangshärte, und das Verfahren ist einfach zu kontrollieren und durchzuführen, leistungsfähig und wirtschaftlich.

Um dies zu erreichen, enthält die wäßrige saure Lösung Chrom-Ionen, die weitgehend vollständig in 3wertigem Zustand vorliegen, in einer Konzentration von 0,05 g/l bis zur Sättigung Wasserstoff-Ionen zur Bereitstellung eines pH-Wertes im Bereich von 1,2 bis 2,5, die gewöhnlich durch Einarbeitung von Mineralsäuren wie Schwefelsäure, Salpetersäure, oder Salzsäure eingeführt werden; und Oxidationsmittel, vorzugsweise Wasserstoffperoxid, in einer Menge von 1 bis 20 g/l; eine badlösliche und verträgliche organische Carbonsäure in einer Menge, die wesentliche Anfangshärte und Klarheit des Passivierungsfilms bewirkt, wobei diese organische Säure unter die allgemeine Formel fällt



in der bedeuten:

a eine ganze Zahl von 0 bis 6;

b eine ganze Zahl von 1 bis 3;

R eine  $\text{C}_{1-6}$ -Alkyl-, -Alkenyl oder -Arylgruppe, sowie die badlöslichen und verträglichen Salze davon;

und mindestens die Ionen eines weiteren Metalls aus der Gruppe von Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Lanthan, Cer und Lanthanid-Gemischen sowie Gemische davon in einer Menge, die die Aktivierung der Lösung und Bildung eines Chrom-Passivierungsfilms des gewünschten Aussehens auf dem behandelten Substrat und verbesserte Anfangshärte des gelatinösen Chromatfilms bewirkt. Wie weiter vorn in Verbindung mit anderen Ausführungsformen der Erfindung erwähnt, kann die Lösung ferner wahlfrei Halogen-Ionen enthalten, um dem

Überzug zusätzliche Härte zu geben, sowie ein Netzmittel. Während diese vierte Ausführungsform der Erfindung wie die erste auf galvanische dekorative Zinküberzüge anwendbar ist, wird eine weitere Verbesserung des Aussehens solcher Substrate zusätzlich zur Korrosionsbeständigkeit durch den Passivierungsfilm erreicht, welcher klares glänzendes bis zu hellblau glänzendes Aussehen haben kann, welches letzteres einen Chromüberzug vortäuscht, oder alternativ ein klares hellgelbes Aussehen, was dem gleicht, welches bei Verwendung der bekannten 6wertiges Chrom enthaltenden Lösungen erhalten wird.

Außerdem kann die Lösung ferner Ionen mindestens eines weiteren Metalls aus der Gruppe von Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Lanthan, Lanthanidengemische sowie Gemische davon enthalten. Diese Metall-Ionen oder Metallionengemische werden üblicherweise in die Lösung in Form von badlöslichen und verträglichen Metallsalzen, einschließlich von Sulfaten, Nitraten oder Halogeniden, eingeführt, wie dies vorstehend bereits detailliert beschrieben ist.

Die Konzentration der weiteren Metall-Ionen, ausgenommen die Cer-Ionen, liegt im Bereich von 0,02 bis 1 g/l, vorzugsweise von 0,1 bis 0,2 g/l. Obwohl solche Metall-Ionen auch in Konzentrationen über 1 g/l, wie bis zu 10 g/l, verwendet werden können, führen derart hohe Konzentrationen sogar in Abwesenheit von Cer-Ionen zur Erzeugung matter Filme von gelber Farbe statt zu den gewünschten klaren oder hellblauen Filmen. Daher sind so hohe Konzentrationen wegen des Aussehens des erhaltenen Überzugs unzweckmäßig.

Ein weiterer wesentlicher Bestandteil der zuvor beschriebenen Lösung ist die zuvor genannte organische Carbonsäuren oder ein Salz davon. Hierbei wird die Säure bzw. das Salz in einer Menge eingesetzt, durch die dem abgeschiedenen gelatinösen Film größere Anfangshärte und Klarheit verliehen wird. Die überraschende Verbesserung in der Klarheit des Films ist besonders ausgeprägt in Verbindung mit den hellgelben irisierenden Filmen, die aus Cer-Ionenhaltigen Lösungen erzeugt werden. Die besondere Konzentration oder der Konzentrationsbereich, in welchem dieses die Klarheit und Härte verbessernde Mittel eingesetzt wird, variiert in Abhängigkeit vom Molekulargewicht der verwendeten Säure und/oder deren Salz, wobei für Härtemittel mit höherem Molekulargewicht höhere Konzentrationen erforderlich sind. Die bestimmte Konzentration, die zur Erzeugung optimaler Klarheit und Härte erforderlich ist, wird in gewissem Umfang auch durch die Konzentration, in der andere Metallionen in der Lösung vorliegen, bestimmt, wobei mit steigender Metallionenkonzentration auch höhere Konzentration der Carbonsäure notwendig wird. Im allgemeinen wird die Carbonsäure oder deren Salze in Mengen von 0,05 bis 4,0 g/l, vorzugsweise 0,1 bis 1,0 g/l eingesetzt.

Dieser Bestandteil kann als organische Säure selbst oder als irgendein badlösliches und verträgliches Salz, einschließlich der Alkalimetallsalze, Ammoniumsalz und Salze der verschiedenen weiteren Metallionen, in der Lösung eingesetzt werden. Aus wirtschaftlichen Gründen wird die organische Säure oder ihr Natrium- oder Kalium-Salz vorzugsweise verwendet.

Unter die weiter oben genannte allgemeine Formel fallen insbesondere Malonsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Gluconsäure, Weinsäure und Zitronensäure, wovon Bernsteinsäure und/oder ihre Salze besonders wirksam sind.

Die Lösung nach dieser vierten Ausführungsform kann in geeigneter Weise unter Verwendung eines Konzentrats hergestellt werden, das die aktiven Bestandteile, ausgenommen das Oxidationsmittel und die Cer-Ionen, wenn diese eingesetzt werden, enthält. Das Konzentrat muß mit Wasser unter Bildung einer entsprechenden Lösung, die die Bestandteile in den gewünschten Konzentrationsbereichen enthält, verdünnbar sein. In gleicher Weise kann die Regenerierung der Lösung kontinuierlich oder periodisch unter Verwendung eines Konzentrats der aktiven Bestandteile erfolgen (ausgenommen das Oxidationsmittel und die Cer-Ionen, die, wenn sie verwendet werden, der Lösung separat zugesetzt werden). Typischerweise enthält das Konzentrat 10 bis 80 g/l Chrom-Ionen; 1,0 bis 80 g/l organische Carbonsäure und/oder ein Salz davon; 5 bis 50 g/l Ionen mindestens eines weiteren Metalls aus der Gruppe von Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Lanthan, Lanthanidengemisch oder Gemische davon; und ggf. Halogen-Ionen bis zu 5 g/l. Ein solches Konzentrat kann mit etwa 98 Vol.-% Wasser verdünnt werden, um eine geeignete Lösung zu erhalten. Das Oxidationsmittel, wie z. B. Wasserstoffperoxid, wird der Lösung gesondert zugesetzt, vorzugsweise in Form von im Handel erhältlichen, etwa 35 bis 40 Vol.-%igem Wasserstoffperoxid. Wenn Cer-Ionen verwendet werden, werden sie vorzugsweise in Form einer wäßrigen sauren Cer-chloridlösung oder Cer-sulfatlösung mit einer Cer-Ionenkonzentration von etwa 200 bis etwa 320 g/l, vorzugsweise etwa 60 bis 100 g/l eingeführt.

Gemäß einer fünften Ausführungsform wird eine Lösung vorgeschlagen, die die Probleme, die mit dem Verlust an Oxidationsmittel bei den bekannten Lösungen zusammenhängen, reduziert. Während Verbesserungen in  $Ce^{3+}$ -haltigen Passivierungslösungen und Verfahren zur Erzeugung wirtschaftlich annehmbarer Passivierungsfilme erreicht worden sind, ist nach wie vor bei solchen Lösungen der verhältnismäßig schnelle Verlust der notwendigen Oxidationsmittel vom Peroxydtyp, vorzugsweise Wasserstoffperoxid, ein ständiges Problem. Derartige bekannte Lösungen unterliegen einem verhältnismäßig schnellen Anstieg im pH-Wert, was eine sorgfältige Kontrolle und Zugabe von Säure erforderlich macht, um den pH-Wert innerhalb des optimalen Bereiches zu halten. Der fortschreitende Verlust an Peroxyd, insbesondere Wasserstoffperoxid, ist z. B. die Folge der Anwesenheit der aktivierenden Metallionen in der Lösung sowie Metallionen, die Verunreinigungen darstellen, wie Zink oder Cadmium, die durch Lösen von Metall des behandelten Substrats eingeführt werden und dazu neigen, eine Zersetzung des Peroxyds zu katalysieren. Der fortschreitende Verlust an Oxidationsmittel vom Peroxydtyp findet nicht nur während des Betriebs der Lösung, sondern auch während des Stehens über Nacht und den Wochenenden statt. So verliert z. B. eine Lösung, die im frischen Zustand 3 Vol.-% eines 35%igen Wasserstoffperoxyds enthält, beim Stehen über Nacht 0,1 Vol.-% pro Stunde, während eine benutzte Lösung, die 2 bis 10 g/l Zink-Ionen als Verunreinigung enthält, einen Verlust an Peroxyd von 0,4 Vol.-% Wasserperoxyd pro Stunde hat. Dies führt zu einer sorgfältigen Überwachung der Lösungszusammensetzung und einer häufigen Regenerierung des Oxidationsmittels.

Die fünfte Ausführungsform der Erfindung stellt eine Lösung und ein Verfahren bereit, wodurch Oberflächen



aus Zink, Zinklegierung, Cadmium, Cadmiumlegierung sowie Aluminium und Magnesium erhöhte Korrosionsbeständigkeit und eine erwünschte Deckschicht, die ein Aussehen im Bereich von klar glänzend bis hellblau glänzend bis gelb irisierend haben kann, erhalten. Es wird somit ein Passivierungsfilm verbesserter Korrosionsbeständigkeit, Härte, Haltbarkeit, Klarheit und Anfangshärte erzeugt. Die Lösung ist gegenüber schnellem Zerfall an Peroxid-Oxidationsmittel und gegenüber schnellem pH-Wert-Anstieg stabilisiert, so daß das Verfahren einfach zu kontrollieren und durchzuführen ist, leistungsfähig ist und wirtschaftlich arbeitet.

Dies wird bei der fünften Ausführungsform dadurch erreicht, daß die wäßrige saure Lösung als wesentliche Bestandteile Chromionen, die sich im wesentlichen vollständig in 3wertigem Zustand befinden, in einer Menge von 0,05 g/l bis zur Sättigung; Wasserstoff-Ionen zur Einstellung eines pH-Wertes im Bereich von 1,2 bis 2,5, (zweckmäßigerweise in Form von Mineralsäuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure) ein Oxidationsmittel, vorzugsweise Wasserstoffperoxid, in einer Menge von 1 bis 20 g/l; einen Stabilisierungszusatz, nämlich ein Gemisch von 1-Hydroxyethyliden-1, 1-diphosphonsäure und Zitronensäure sowie die löslichen und verträglichen Salze davon in einer Menge, die den Verlust an Peroxid-Oxidationsmittel herabsetzt und den pH-Wert des Betriebsbades stabilisiert, enthält. Weiterhin umfaßt die Lösung Ionen mindestens eines weiteren Metalls aus der Gruppe von Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Aluminium, Lanthan, Lanthanidengemische und Cer sowie Gemische davon in einer Menge, die eine Aktivierung der Lösung und die Bildung eines Chrom-Passivierungsfilms des gewünschten Aussehens auf dem behandelten Substrat bewirkt. Wie schon in Verbindung mit den vorstehenden Ausführungsformen beschrieben ist, kann die Lösung wahlfrei Halogen-Ionen enthalten, um die Härte des Überzugs weiter zu verbessern, und wahlfrei ein Netzmittel. Die Lösung kann auch eine lösliche und verträgliche Silikat-Verbindung in einer Menge enthalten, die eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit und der Härte des Passivierungsfilms bewirkt, so z. B. in einer Menge von 0,01 bis 5 g/l, berechnet als  $\text{SiO}_2$ , wie dies in Verbindung mit der sechsten Ausführungsform noch beschrieben ist. Die Lösung kann zusätzlich noch eine verträgliche lösliche organische Carbonsäure aufweisen, wobei sich die Konzentration nach der gewünschten Anfangshärte des Passivierungsfilms richtet, wie dies in Verbindung mit der vierten Ausführungsform dargelegt worden ist.

Während diese fünfte Ausführungsform der Erfindung in gleicher Weise wie die erste im Fall von galvanischen dekorativen Zinküberzügen anwendbar ist, wird durch den Passivierungsfilm zusätzlich zu der Korrosionsbeständigkeit eine weitere Verbesserung des Aussehens derartiger Substrate erreicht, wobei sich das Aussehen von klar glänzend bis zu hellblau glänzend, einen Chromüberzug vortäuschend, erstreckt oder alternativ klar hellgelb sein kann, einen mit den bekannten, 6wertiges Chrom enthaltenden Lösungen erhaltenen Überzug vortäuschend.

Ein weiterer wesentlicher Bestandteil der Lösung ist das zuvor genannte Stabilisierungsmittel. Hierbei handelt es sich um das Gemisch von 1-Hydroxyethyliden-1,1-diphosphonsäure und Zitronensäure sowie der badlöslichen und verträglichen Salze davon. Die Kombination von Diphosphonsäure und Zitronensäure scheint eine synergistische Wirkung zu haben, nicht nur hinsichtlich der Herabsetzung der Zersetzung und der Verlustrate an Peroxid-Oxidationsmittel, sondern auch hinsichtlich der Stabilisierung des pH-Wertes der Lösung. Es verhindert einen schnellen Anstieg des pH-Wertes, der bei den bekannten 3wertiges Chrom enthaltenden Passivierungsbädern eintritt. Die beiden Stabilisierungskomponenten werden typischerweise in der Säureform oder als Alkalimetall- oder Ammoniumsalz eingesetzt. Ein im Handel erhältliches Produkt umfaßt z. B. 1-Hydroxy-ethyliden-1, 1-diphosphonat.

Die Diphosphonsäure oder das Diphosphonat kann der Lösung in einer Menge von 0,05 bis 3 g/l, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 g/l eingearbeitet werden. Die Zitronensäure oder das Citrat kann in der Lösung in einer Menge von 0,1 bis 10 g/l, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 g/l, vorliegen.

Ein wahlfreier, aber bevorzugter Bestandteil der Lösung ist eine Silicat-Verbindung, die in einer Menge vorliegt, die ausreicht, dem auf dem Substrat gebildeten Passivierungsfilm verbesserten Korrosionsschutz und Härte zu verleihen. Die Silicatverbindungen, die verwendet werden und die Mengen, in denen sie eingesetzt werden, werden nachfolgend in Verbindung mit der sechsten Ausführungsform beschrieben.

Ferner enthält die Lösung Ionen mindestens eines weiteren Metalls, ausgewählt aus der Gruppe von Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Aluminium, Lanthan, Lanthanidengemische und Cer sowie Gemische davon. Diese Metall-Ionen oder Metall-Ionengemische werden zweckmäßigerweise in Form von badlöslichen und badverträglichen Metallsalzen, wie Sulfaten, Nitraten und Halogeniden zugeführt, wie dies vorstehend bereits beschrieben ist.

Die vorstehend aufgeführten Metallionen oder Kombinationen davon, ausgenommen Cer-Ionen, werden verwendet, um einen klaren bis hellblauen Passivierungsfilm zu erzeugen. Wenn ein hellgelber irisierender Passivierungsfilm gewünscht wird, werden Cer-Ionen eingesetzt, vorzugsweise in Verbindung mit Ionen eines oder mehrerer der anderen Metallionen, um einen Passivierungsfilm zu erzeugen, der im Aussehen die hellgelben Passivierungsfilme vortäuscht, die bisher bei Verwendung  $\text{Cr}^{6+}$ -haltigen Lösungen erhalten worden sind und die die ASTM-Spezifikation im Hinblick auf die Farbe, verbunden mit der ausgezeichneten Korrosionsbeständigkeit, erfüllen. Die Cer-Ionen können in der Weise eingeführt werden, wie in Verbindung mit der dritten und vierten Ausführungsform dargelegt wurde.

Die Konzentration der weiteren Metall-Ionen, außer Cer-Ionen, die eine geeignete Aktivierung der Lösung zur Erzeugung eines klaren bis blau glänzenden Films bewirkt, sollte, wie in Verbindung mit der vierten Ausführungsform der Erfindung besprochen, gesteuert werden.

Wenn die Lösung eine Carbonsäure oder ein Salz davon enthalten soll, wie in Verbindung mit der vierten Ausführungsform offenbart, sollten die dort gegebenen Empfehlungen eingehalten werden. Es hat sich gezeigt, daß die Anwesenheit einer nachfolgend noch beschriebenen Silicatverbindung zur Verbesserung der Klarheit des Passivierungsfilms beiträgt, so daß die Verwendung einer Carbonsäure gewöhnlich nicht erforderlich ist, wenn eine Silicatverbindung eingesetzt wird.



Die Lösung gemäß der fünften Ausführungsform kann auf einfache Weise durch Verwendung eines Konzentrats, das die aktiven Bestandteile mit Ausnahme des Oxidationsmittels und der Cer-Ionen, wenn sie eingesetzt werden, enthält, hergestellt werden, das mit Wasser unter Bildung der Lösung, verdünnt werden kann. In gleicher Weise kann die Wiederauffrischung der Lösung kontinuierlich oder periodisch unter Verwendung des Konzentrats vorgenommen werden. Typischerweise enthält ein derartiges Konzentrat 10 bis 80 g/l Chrom-Ionen; 50 g/l Ionen mindestens eines weiteren Metalls aus der Gruppe von Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Aluminium, Lanthan, Lanthanidengemisch und Gemische davon; Halogen-Ionen bis zu 50 g/l; ggf. 5 bis 30 g/l einer Silicatverbindung berechnet als  $\text{SiO}_2$ ; und ggf. eine geeignete oberflächenaktive Substanz in einer Menge bis zu 5 g/l. Ein solches Konzentrat ist mit etwa 98 Vol.-% Wasser verdünnbar. Das Oxidationsmittel, wie z. B. Wasserstoffperoxid, wird der Lösung separat zugeführt, vorzugsweise in Form eines im Handel erhältlichen etwa 35 bis 40 Vol.-%igen Wasserstoffperoxids. Wenn Cer-Ionen verwendet werden, werden sie vorzugsweise in Form einer wäßrigen sauren Lösung von Cer-chlorid oder Cer-sulfat einer Cer-Ionenkonzentration von 200 bis 320 g/l bzw. 60 bis 100 g/l eingesetzt.

Das vorstehend beschriebene  $\text{Cr}^{3+}$ -haltige Konzentrat, welches die Metallionen und die Säurekomponenten in Verbindung mit einem anorganischen Silicat enthält, hat die Tendenz, infolge der hohen Konzentrationen und der Azidität während längeren Lagerens Niederschläge zu bilden. Daher werden solche Konzentrate normalerweise kurz nach ihrer Herstellung verdünnt, um eine Lösung mit den aktiven Bestandteilen in den gewünschten Konzentrationen zu erhalten. Konzentrate wesentlich verbesserter Stabilität und längerer Haltbarkeit können bei Verwendung organischer Silicate, wie weiter unten in Verbindung mit der sechsten Ausführungsform diskutiert wird, in Kombination mit  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen und wahlweise Halogen-Ionen mit einem Netzmittel enthalten. Solche stabilen Konzentrate weisen dann zweckmäßigerweise 10 bis 80 g/l  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen; 5 bis 50 g/l eines organischen quaternären Ammoniumsilicats, berechnet auf  $\text{SiO}_2$ ; Halogen-Ionen bis 50 g/l und eine oberflächenaktive Substanz in einer Menge bis zu 5 g/l auf. Das stabile Konzentrat kann in Verbindung mit einem zweiten Konzentrat verwendet werden, das die Ionen des weiteren Metalls in einer Menge von 5 bis 50 g/l sowie ggf. bis zu 80 g/l der organischen Carbonsäure und/oder des Salzes enthält. Dieses zweite Konzentrat kann wahlfrei teilweise oder vollständig die Halogenide und das Netzmittel enthalten.

Bei der Herstellung eines solchen Chrom/Silicat-Konzentrats wird zuerst das organische Silicat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration verdünnt, wonach die  $\text{Cr}^{3+}$ -Verbindung gegebenenfalls zusammen mit dem Halogenid und ggf. dem Netzmittel zugegeben wird.

Ein besonders geeignetes im Handel erhältliches organisches Silicat ist ein quaternäres Amin-Silicat.

Das Stabilisierungsmittel Diphosphonsäure und Zitronensäure und/oder Diphosphonat und/oder Citronat kann in irgendeines der vorstehend aufgeführten Konzentrate einschließlich in das Peroxid-Konzentrat in einer Menge, die der im Bad gewünschten Konzentration entspricht, eingearbeitet werden. Alternativ kann das Stabilisierungsmittel als separates wäßriges Konzentrat, das 30 bis 170 g/l der Diphosphonsäure/Diphosphonat-Komponente im Gemisch mit 160 bis 500 g/l der Zitronensäureverbindung enthält, hergestellt werden und der Lösung separat zugesetzt werden, um die gewünschte Arbeitskonzentration innerhalb der weiter vorn angegebenen Grenzen, typischerweise 4 bis 5 g/l des Stabilisatorkonzentrats zu erhalten. Bevorzugt wird der stabilisierende Zusatz direkt in das Chrom-haltige Konzentrat, das Cer-Ionenkonzentrat, wenn ein gelber Passivierungsfilm erzeugt werden soll, oder in das zweite Konzentrat, das in Verbindung mit dem organischen Silicat-Konzentrat verwendet wird, in Mengen von 3 bis 17 g/l Diphosphonsäure/Diphosphonat und 16 bis etwa 50 g/l Zitronensäure/Citrat eingearbeitet. Die Lösung kann auf das Substrat in verschiedener Art und Weise aufgebracht werden, wie dies bereits eingangs beschrieben ist. Nach Beendigung der Passivierungsbehandlung wird das Substrat aus der Lösung entfernt und getrocknet, z. B. mittels warmer Umlaufluft. Gewöhnlich sind passivierte Substrate, besonders Werkstücke, die am Galvanisiergestell hängend behandelt worden sind, durch einen gleichmäßigen Passivierungsfilm auf allen Oberflächen gekennzeichnet, so daß keine weitere Behandlung notwendig ist. Im Fall kleiner Werkstücke, die in der Masse, wie in einer umlaufenden Trommel, behandelt worden sind, können Beschädigungen, wie Kratzer, während der Behandlung auftreten. In einem solchen Fall ist es zweckmäßig, die Werkstücke mit einer nachfolgend noch beschriebenen Silicatpülung nachzubehandeln, um derartige Oberflächenbeschädigungen abzuzeichnen, wodurch der Korrosionsschutz der in der Trommel behandelten Werkstücke wesentlich verbessert wird.

Wenn eine solche Silicatpülung als Nachpassivierungsbehandlung vorgenommen wird, wird das Substrat vorzugsweise mindestens einmal oder mehrere Male mit Wasser gespült, gewöhnlich bei Raumtemperatur, um restliche Passivierungslösung von der Oberfläche zu entfernen, wonach die Substrate mit der Silicat-haltigen Lösung in Kontakt gebracht werden, wie weiter unten noch genauer beschrieben werden wird.

Gemäß einer sechsten Ausführungsform der Erfindung wird eine Lösung bereitgestellt, welche ein schwerwiegendes Problem, nämlich die Beschädigung der Passivierung des passivierten Werkstücks während nachfolgender Bearbeitung, reduziert. Während die  $\text{Cr}^{3+}$ -enthaltenden Lösungen und die Verfahren zur Erzeugung akzeptabler Passivierungsfilme verbessert worden sind, so daß damit wirtschaftlich akzeptable Passivierungsfilme erzeugt werden können, hat sich gezeigt, daß solche Filme, wenn sie anfänglich gebildet worden sind, in manchen Fällen nicht hart genug sind, um in den nachfolgenden Arbeitsstufen gehandhabt werden zu können, ohne daß Beschädigung des Passivierungsfilms vorkommt. Außerdem ist gefunden worden, daß solche  $\text{Cr}^{3+}$ -Passivierungslösungen nicht die optimale Korrosionsbeständigkeit, Härte und Haltbarkeit besitzen und Filme erzeugen, die etwas trüb und nicht klar genug sind. Durch die Lösung und das Verfahren nach der sechsten Ausführungsform der Erfindung werden Oberflächen aus Zink, Zinklegierung, Cadmium, Cadmiumlegierung sowie Aluminium und Magnesium verbesserte Korrosionsbeständigkeit und eine erwünschte Deckschicht verliehen, deren Aussehen von klar glänzend bis zu hellblau glänzend und bis zu gelb irisierend gehen kann. Der nach dieser Ausführungsform erzeugte Passivierungsfilm hat verbesserte Korrosionsbeständigkeit, Härte, Haltbarkeit, Klarheit und Anfangshärte. Das Verfahren ist einfach zu kontrollieren und durchzuführen, leistungsfähig und

wirtschaftlich.

Diese Vorteile werden dadurch erreicht, daß eine wäßrig saure Lösung angewendet wird, die als wesentliche Bestandteile Chromionen, die im wesentlichen vollständig in 3wertigem Zustand, vorzugsweise in einer Konzentration von 0,05 g/l bis zur Sättigung vorliegen; Wasserstoff-Ionen zur Einstellung eines pH-Wertes von 1,2 bis 2,5 in der Lösung, die in Form von Mineralsäuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure zugesetzt werden; ein Oxidationsmittel, vorzugsweise Wasserstoffperoxid, in einer Menge von 1 bis etwa 20 g/l; eine badlösliche und verträgliche Silicatverbindung in einer Menge, die erhöhte Korrosionsbeständigkeit und Härte des Passivierungsfilms bewirkt (vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 5 g/l, berechnet auf  $\text{SiO}_2$ ); und die Ionen mindestens eines weiteren Metalls aus der Gruppe von Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Aluminium, Lanthan, Lanthanidgemische und Cer sowie Gemische davon in einer Menge enthält, die die Aktivierung der Lösung und die Bildung eines Chrom-Passivierungsfilms des gewünschten Aussehens auf dem behandelten Substrat bewirkt. Ebenso kann die Lösung neben einem Netzmittel auch Halogen-Ionen aufweisen, um dem Überzug zusätzlich Härte zu verleihen. Ferner kann auch eine badlösliche verträgliche organische Carbonsäure in einer Menge, die die Anfangshärte und die Klarheit des Passivierungsfilms weiter verbessert, zugegeben werden.

Die Lösung und das Verfahren nach dieser sechsten Ausführungsform der Erfindung kann in gleicher Weise wie die der ersten Ausführungsform bei galvanischen dekorativen Zinküberzügen angewendet werden. Es wird eine weitere Verbesserung des Aussehens der Substrate zusätzlich zur Korrosionsbeständigkeit verliehen. Das Aussehen des Passivierungsfilms geht über den Bereich von klar glänzend zu hellblau glänzend, einen Chromüberzug vortäuschend, oder alternativ klar hellgelb, einen Überzug vortäuschend, wie er mit den bekannten  $\text{Cr}^{6+}$ -Lösungen erhalten wird.

Ein weiterer wesentlicher Bestandteil der vorstehend beschriebenen Lösung ist die Silicatverbindung. Sie liegt in Mengen vor, die verbesserten Korrosionsschutz und Härte des auf dem behandelten Substrat gebildeten Films bewirkt. Die Silicatverbindung kann irgendeine badlösliche und verträgliche anorganische oder organische Siliziumverbindung oder ein Gemisch davon sein. Sie liegt vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 5 g/l, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 g/l, berechnet auf  $\text{SiO}_2$ , vor. Wenn anorganische Silicate verwendet werden, sind Konzentrationen über 2 g/l in der Lösung unzweckmäßig, weil die Silicate dazu neigen, mit den in der Lösung vorhandenen Metall-Ionen unter den sauren Bedingungen feinflockige Niederschläge zu bilden, die die Instabilität der Lösung erhöhen. Andererseits führen organische Silicate zu einer verbesserten Stabilität der Lösung und werden zur Herstellung von Konzentraten für die Regenerierung wegen der erhöhten Stabilität und Lagerbeständigkeit bevorzugt.

Geeignete anorganische Silicate, die bei der praktischen Durchführung der Erfindung verwendet werden können, sind z. B. Alkalimetall- und Ammonium-Silicate, von denen Natrium-Silicat ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2$ ;  $x = 2-4$ ) und Kalium-Silicat ( $\text{K}_2\text{O} \cdot y\text{SiO}_2$ ;  $y = 3-5$ ) aus wirtschaftlichen Gründen bevorzugt werden. Organische Silicate, die auch mit zufriedenstellendem Ergebnis eingesetzt werden können, sind z. B. quaternäre Ammoniumsilicate, die Tetramethyl-ammoniumsilicat, Phenyltrimethylammoniumsilicat, Disilicat und Trisilicat, und Benzyltrimethylammoniumsilicat und Disilicat einschließen. Die Silicate, die für die Zwecke der Erfindung geeignet sind, können durch die nachstehende allgemeine Formel wiedergegeben werden:



In dieser Formel bedeuten R ein quaternärer Ammoniumrest, der mit vier organischen Resten aus der Gruppe von Alkyl, Alkenyl, Alkanol, Aryl, Alkaryl oder Gemische davon substituiert ist; R'R oder H, x eine Zahl von 1 bis 3, und y eine Zahl von 0 bis 15.

Solche wasserlöslichen Silicate sind in der Literatur vollständig beschrieben, so z. B. in Journal of Physical and Colloid Chemistry, 55, 187 (1951) oder in der US-PS 39 93 548.

Außerdem enthält die Lösung ferner Ionen mindestens eines weiteren Metalls aus der Gruppe von Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Aluminium Lanthan, Lanthangemische und Cer sowie Gemische davon. Die vorstehend aufgeführten Metall-Ionen oder Gemische dieser Metall-Ionen werden zweckmäßigerweise in Form badlöslicher und verträglicher Metallsalze, einschließlich Sulfate, Nitrate und Halogenide, eingeführt, wie dies vorstehend bereits ausgeführt ist.

Die Ionen der vorstehend aufgeführten Metalle oder Kombinationen davon, mit Ausnahme von Cer-Ionen, werden verwendet, um einen klaren bis hellblauen Passivierungsfilm zu erzeugen. Wenn ein hellgelber irisierender Passivierungsfilm erwünscht wird, werden Cer-Ionen eingesetzt, vorzugsweise in Verbindung mit einem oder mehreren der anderen Metall-Ionen, um einen Passivierungsfilm zu erhalten, der im Aussehen hellgelben Passivierungsfilmen entspricht, wie sie bisher mit  $\text{Cr}^{6+}$ -Ionen-haltigen Passivierungslösungen erhalten worden sind und die die ASTM-Spezifikationen hinsichtlich der Farbe und der ausgezeichneten Korrosionsbeständigkeit verwirklichen.

Die Konzentration der Ionen des weiteren Metalls, ausgenommen Cer, sollte für eine geeignete Aktivierung der Lösung zur Erzeugung eines klaren blau glänzend aussehenden Überzugs gesteuert werden.

Wenn die Lösung eine organische Carbonsäure oder ein Salz davon enthält, sollten die in vorstehend beschriebenen Empfehlungen berücksichtigt werden.

Das Vorliegen der Silicatverbindung in der Lösung trägt überraschenderweise zur Verbesserung der Klarheit des Passivierungsfilmes bei. Infolgedessen ist es nicht notwendig, aber zweckmäßig, eine organische Carbonsäure zu verwenden, wenn die Lösung ein Silicat enthält.

Die Lösung kann zweckmäßigerweise unter Verwendung eines Konzentrats hergestellt werden, das die aktiven Bestandteile, ausgenommen das Oxidationsmittel und die Cer-Ionen, falls diese eingesetzt werden, enthält. Mit Wasser kann dann dieses Konzentrat unter Bildung der erfindungsgemäßen Lösung, die die Be-

standteile innerhalb der gewünschten Konzentrationsbereiche enthält, verdünnt werden.

In gleicher Weise kann die Regenerierung der Lösung kontinuierlich oder periodisch unter Verwendung eines Konzentrats vorgenommen werden, das die aktiven Bestandteile außer dem Oxidationsmittel und den Cer-Ionen enthält, welche der Lösung separat zugegeben werden. Typischerweise enthält ein derartiges Konzentrat 10 bis etwa 80 g/l Chrom-Ionen; 5 bis 30 g/l der Silicatverbindung, berechnet als  $\text{SiO}_2$ ; 5 bis 50 g/l Ionen mindestens eines weiteren Metalls aus der Gruppe von Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Aluminium, Lanthan, Lanthanidgemisch oder Gemische davon; Halogen-Ionen bis zu 50 g/l und ggf. eine geeignete oberflächenaktive Substanz in einer Menge bis zu 5 g/l. Ein solches Konzentrat kann mit 98 Vol.-% Wasser unter Bildung der Lösung die die aktiven Bestandteile in den bestimmten Bereichen enthält, verdünnt werden. Das Oxidationsmittel, wie z. B. Wasserstoffperoxid, wird separat, vorzugsweise in Form eines im Handel erhältlichen etwa 35 bis 40 Vol.-%igen Wasserstoffperoxids, eingeführt.

Falls Cer-Ionen zugegeben werden sollen, geschieht dies vorzugsweise in Form einer wäßrigen sauren Lösung von Cer-chlorid oder Cersulfat mit einer Cer-Ionenkonzentration von 200 bis 320 g/l vorzugsweise 60 bis 100 g/l.

Das vorstehende, Cr-Ionen enthaltende Konzentrat, das die Silicatverbindung, Metallionen und saure Komponenten enthält, hat die Neigung, während längeren Stehens infolge der hohen Konzentrationen und der Acidität Niederschläge zu bilden. Deshalb werden diese Konzentrate normalerweise kurz nach ihrer Herstellung verdünnt, so daß eine Lösung entsteht, die die aktiven Bestandteile in den gewünschten Konzentrationen enthält. Es ist ferner gefunden worden, daß Konzentrate wesentlich besserer Stabilität und längerer Lagerfähigkeit durch die Verwendung organischer Silicate der vorstehend aufgeführten Typen in Verbindung mit den  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen und wahlfrei Halogen-Ionen und einem Netzmittel erhalten werden können. Derartige stabile Konzentrate enthalten zweckmäßigerweise 10 bis 80 g/l  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen; 5 bis 50 g/l eines organischen quaternären Ammoniumsilicats, berechnet auf  $\text{SiO}_2$ ; Halogen-Ionen bis zu 50 g/l und eine oberflächenaktive Substanz in einer Menge bis zu 5 g/l. Dieses stabile Konzentrat kann mit einem zweiten Konzentrat verwendet werden, welches die Säurekomponenten, die Ionen des weiteren Metalls in einer Menge von 5 bis 100 g/l, bis zu 80 g/l der organischen Carbonsäure und/oder einem Salz davon, falls dieser Zusatz verwendet wird, enthält. Das zweite Konzentrat kann ggf. einen Teil oder die gesamten Halogenide und Netzmittel enthalten, wenn sie nicht in dem ersten, Cr-haltigen Konzentrat vorgesehen sind.

Bei der Herstellung eines solchen Konzentrats, das  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen und das Silicat aufweist, wird das Silicat zuerst mit Wasser auf die gewünschte Konzentration verdünnt, wonach der  $\text{Cr}^{3+}$ -Bestandteil ggf. zusammen mit dem wahlfreien Halogenid und ggf. dem Netzmittel zugesetzt wird. Ein besonders geeignetes im Handel erhältliches organisches Silicat ist ein quaternäres Ammoniumsilicat.

Diese sechste Ausführungsform der Erfindung schließt ferner eine neue Konzentratzusammensetzung für die Regenerierung der Lösung nach Verdünnen mit Wasser ein, welches als wesentliche Bestandteile  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen und ein quaternäres Ammoniumsilicat enthält, welches Verträglichkeit und Lagerstabilität über lange Zeiten aufweist.

Eine siebte Ausführungsform der Erfindung wird dann vorzugsweise angewendet, wenn eine Beschädigung des Passivierungsfilms des passivierten Werkstücks während der nachfolgenden Bearbeitung auftritt.

Dies kann durch eine wäßrige Lösung erreicht werden, die als wesentliche Bestandteile: Chrom-Ionen, die weitgehend vollständig in 3wertigem Zustand, in einer Konzentration von 0,05 g/l bis zur Sättigung vorliegen; Wasserstoff-Ionen zur Einstellung des pH-Wertes auf 1,2 bis 2,5, wobei die Wasserstoff-Ionen zweckmäßigerweise in Form von Mineralsäuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure eingeführt werden; ein Oxidationsmittel, vorzugsweise Wasserstoffperoxid, in einer Menge von 1 bis 20 g/l; und Ionen mindestens eines weiteren Metalls aus der Gruppe von Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Aluminium, Lanthan, Lanthanidgemische und Cer sowie Gemische davon enthält. Das Substrat wird mit der wäßrigen sauren Lösung ausreichend lange in Kontakt gebracht, so daß ein Passivierungsfilm darauf gebildet wird. Danach wird das passivierte Substrat mindestens eine Sekunde mit einer verdünnten wäßrigen Spüllösung in Kontakt gebracht, die eine badlösliche und verträgliche Silicat-Verbindung in einer Menge enthält, um den Passivierungsfilm eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit und Härte zu verleihen. Abschließend wird das passivierte und mit der Silicatlösung gespülte Substrat getrocknet.

Die zuvor beschriebene wäßrige saure Lösung kann in der vorstehenden Weise hergestellt und auch entsprechend verwendet werden.

Nach der Passivierungsbehandlung wird das Substrat vorzugsweise einer oder mehreren Spülbehandlungen mit Wasser von Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur unterworfen, wonach es abschließend mit der verdünnten wäßrigen Silicatlösung behandelt wird. Die Kontaktzeit des passivierten Substrats mit der Silicat-Lösung variiert in einem Bereich von mindestens 1 Sek. bis etwa 1 Min., wobei die Silicat-Lösung eine Temperatur zwischen 10 bis 66°C hat. Nach dem Spülen wird das Silicat z. B. mit warmer Umluft getrocknet.

Die wäßrige Silicatlösung enthält vorzugsweise als wesentlichen Bestandteil eine badlösliche und verträgliche anorganische oder organische Silicatverbindung sowie Gemische davon in Mengen von 1 bis 40 g/l, vorzugsweise von 5 bis 15 g/l (berechnet als  $\text{SiO}_2$ ). Zu den geeigneten anorganischen Silicaten, gehören die vorstehend bereits beschriebenen Alkalimetall- und Ammonium-Silicate.

Wegen der verhältnismäßig hohen Kosten der organischen Silicate werden Spüllösungen mit anorganischen Silicaten, insbesondere Kalium- und Natrium-Silicat, bevorzugt.

Neben den Silicatverbindungen kann die Silicat-Spüllösung auch noch ein badlösliches und verträgliches Netzmittel zur Verbesserung des Kontakts mit der zu passivierenden Oberfläche in einer üblichen Konzentration von von 0,05 bis 5,0 g/l enthalten. Die Silicat-Spüllösung kann auch ferner eine emulgierbare organische Substanz, wie z. B. ein emulgierbares Öl in einer Menge von 1 bis 50 g/l, enthalten, um einen Ölfilm auf den ungalvanisierten inneren Oberflächen von eisenhaltigen Substraten zu bilden und vorübergehend Schutz gegenüber Rosten bei den weiteren Behandlungen der Teile zu geben. Wenn solche Teile Oberflächen haben, die

vollständig passiviert sind, wie z. B. Zinkgußteile, ist die Verwendung eines emulgierbaren Öles nicht erforderlich.

Ebenso gibt es Anwendungsfälle, bei denen ein Öl nicht erwünscht ist, hingegen vorübergehender Rostschutz an inneren ungalvanisierten Oberflächen doch erforderlich ist. In diesen Fällen wird eine abschließende Spüllösung angewendet, die ein Alkalimetall-Nitrit wie z. B. Natrium-Nitrit, oder Ammonium-Nitrit, beispielsweise in einer Menge von 0,1 bis 1 g/l, enthält. Außerdem wird ein Netzmittel oder eine Kombination von Netzmitteln, vorzugsweise in Verbindung mit dem Natrium-Nitrit, beispielsweise in Mengen von 0,05 bis 5,0 g/l eingesetzt. Die Anwesenheit der Silicate in der abschließenden Spüllösung ist mit dieser Behandlung vereinbar.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert.

Die Beispiele 1.1 und 1.2 beziehen sich auf die erste Ausführungsform der Erfindung, wonach eine chromähnliche Passivierung unter Verwendung einer Lösung, die jedoch frei von Chrom-Ionen ist, erhalten wird.

Die Beispiele 2.1 bis 2,8 beziehen sich auf die zweite Ausführungsform der Erfindung, bei der Eisen und Kobalt als metallischer Aktivator verwendet wird und auch 3wertiges Chrom eingearbeitet ist, um glänzend bläuliche Passivierungsfilme zu erzeugen.

Die Beispiele 3.1 bis 3.5 beziehen sich auf die dritte Ausführungsform, bei der Cer als metallischer Aktivator verwendet wird und wiederum 3wertiges Chrom eingearbeitet ist. Hierdurch wird ein gelber Passivierungsfilm gebildet, der dem mit 6wertigem Chrom hergestellten Passivierungsfilm ähnelt.

Die Beispiele 4.1 bis 4.3 beziehen sich auf die vierte Ausführungsform der Erfindung, bei der die Carbonsäure in die Lösung gleichen Typs wie in den Beispielen zur zweiten und dritten Ausführungsform verwendet wird.

Die Beispiele 5.1 bis 5.8 beziehen sich auf die fünfte Ausführungsform der Erfindung, bei welcher ein badlösliches Silicat in der Passivierungslösung sowie 3wertiges Chrom in Lösungen des gleichen allgemeinen Typs wie in den Beispielen zu den Ausführungsformen 2 bis 4 verwendet wird. Das Silicat erhöht die Anfangshärte des Passivierungsfilms und verbessert die Korrosionsbeständigkeit.

Die Beispiele 6.1 bis 6.5 beziehen sich auf die sechste Ausführungsform der Erfindung, bei welcher ein Gemisch von Zitronensäure und eine besondere Diphosphonsäure zur Inhibierung des Verlustes an Oxidationsmittel und Erhöhung des pH-Wertes während des Betriebs der Lösung der Typen, wie in Verbindung mit der zweiten und fünften Ausführungsform verwendet, eingesetzt werden.

Die Beispiele 7.1 bis 7.3 beziehen sich auf die siebte Ausführungsform, bei der eine Nachpassivierung mit einer Silicat-Spülung vorgenommen wird, um eine Härtung des Passivierungsfilms zu erzeugen.

#### Beispiel 1.1

Es wurde ein Chrom-freies Passivierungskonzentrat hergestellt, das 12 g/l Ammoniumhydrogenfluorid, 12 g/l Ferro-ammoniumsulfat, 80 g/l Kobaltsulfat und 4,5 Vol.% konzentrierte Schwefelsäure enthält. Dann wurde eine Lösung aus Wasser, dem 2 Vol.% des Passivierungskonzentrats und außerdem 1,5 Vol.% 38%iges Wasserstoffperoxid zugesetzt wurden, hergestellt. Die Lösung hatte einen Nenn-pH-Wert von etwa 1,5 bis etwa 2,0.

Testplatten, die einen galvanischen Glanzzinküberzug trugen und die nach dem Galvanisieren mit Wasser sowie danach in einer 5 Vol.%igen verdünnten Salpetersäure gespült worden waren, wurden in die Passivierungslösung bei schwacher Bewegung der Lösung 20 Sek. eingetaucht. Danach wurden die Testplatten mit Wasser gespült und an der Luft getrocknet. Nach dem Trocknen wurden die Platten visuell begutachtet. Hierbei wurde festgestellt, daß die Platten einen gleichmäßigen klaren bläulichen Passivierungsfilm auf der Oberfläche aufwiesen. Die Lösung hatte einen Nenn-pH-Wert von etwa 1,5 bis 2,0.

#### Beispiel 1.2

Um einen hellgelben irisierenden Passivierungsfilm auf verzinkten Testplatten zu erzeugen, wurden Cer-Ionen in die Lösung eingeführt. Die Lösung enthielt 2 Vol.% des Chrom-freien Passivierungskonzentrats des Beispiels 1.1, 2 Vol.% eines Cersulfatkonzentrats, nämlich einer 6%igen Cersulfatlösung in verdünnter Schwefelsäure und 1,5 Vol.% eines Wasserstoffperoxid-Konzentrats (38%ig). Der Nenn-pH-Wert der Lösung war etwa 1,5 bis 2,0.

Die Zinktestplatten wurden nach dem Galvanisieren und Spülen mit Wasser und Salpetersäure in die Testlösung unter schwacher Badbewegung 45 Sek. getaucht. Die behandelten Testplatten wurden mit Wasser gespült und an der Luft getrocknet. Bei der visuellen Begutachtung der Oberfläche der Testplatten zeigte sich, daß sie einen gleichmäßigen hellgelben irisierenden Passivierungsfilm aufwiesen.

#### Beispiel 2.1

Es wurde eine Lösung nachstehender Zusammensetzung hergestellt:

| Bestandteil                               | Konzentration, g/l |
|---|--------------------|
| $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$              | 2,2                |
| $\text{NH}_4\text{HF}_2$                  | 0,18               |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$                   | 1,2                |
| $\text{H}_2\text{O}_2$                    | 5,3                |
| $\text{FeNH}_4\text{SO}_4^*)$             | 0,25               |
| $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 1,6                |

\*) Ferro-ammonium-sulfat =  $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Stahltestplatten wurden in einem alkalischen Cyanid-freien Zinkbad mit einem Zinküberzug versehen. Danach wurden sie sorgfältig mit Wasser gespült und unter Rühren 20 Sek. in die vorstehend angegebene Lösung getaucht. Am Schluß der Behandlung wurden die passivierten Platten mit warmem Wasser gespült und an der Luft getrocknet. Die Prüfung der Platten nach dem Trocknen ergab eine außergewöhnlich glänzende klare bläuliche Färbung ohne Trübung. Außerdem hatte der Überzug das Aussehen eines galvanisch aufgetragenen glänzenden Nickel-Chrom-Überzugs und besaß bei leichtem Reiben mit den Fingern auch ausgezeichneten Widerstand gegenüber Verschmieren.

## Beispiel 2.2

Es wurde eine Lösung nachstehender Zusammensetzung hergestellt:

| Bestandteil                               | Konzentration, g/l |
|---|--------------------|
| $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$              | 5,6                |
| $\text{NH}_4\text{HF}_2$                  | 0,4                |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$                   | 2,7                |
| $\text{H}_2\text{O}_2$                    | 5,3                |
| $\text{FeNH}_4\text{SO}_4$                | 0,58               |
| $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 3,75               |

Die Lösung dieses Beispiels 2.2 ist gleich der des Beispiels 2.1, ausgenommen, daß die 3wertigen Chrom-Ionen, das Ammoniumhydrogenfluorid, die Schwefelsäure, die Eisen- und die Kobalt-Ionen alle in höheren Konzentrationen vorliegen. Verzinkte Testplatten, die mit der Lösung des Beispiels 2.2 behandelt worden waren, waren im wesentlichen gleich denen, die mit der Lösung des Beispiels 2.1 behandelt worden sind.

## Beispiel 2.3

Es wurde eine Lösung nachstehender Zusammensetzung hergestellt:

| Bestandteil                   | Konzentration, g/l |
|-------------------------------|--------------------|
| $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  | 3,0                |
| $\text{NH}_4\text{HF}_2$      | 0,24               |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$       | 1,54               |
| $\text{H}_2\text{O}_2$        | 5,3                |
| $\text{FeNH}_4\text{SO}_4$    | 0,25               |
| $\text{NiNH}_4\text{SO}_4^*)$ | 2,1                |

\*) Nickel-ammonium-sulfat —  $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Verzinkte Testplatten, die mit dieser Lösung unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 2.1 behandelt worden waren, zeigten nach dem Trocknen einen Überzug, der sehr glänzend und von klarer bläulicher Färbung war und keine Trübung aufwies. Der Überzug besaß auch guten Widerstand gegenüber Verschmieren nach leichtem Reiben mit dem Finger.

## Beispiel 2.4

Es wurde eine Lösung wie in Beispiel 2.3 hergestellt, ausgenommen, daß 1,6 g/l Nickelsulfat anstelle von 2,1 g/l Nickelammoniumsulfat eingesetzt wurde. Verzinkte Testplatten, behandelt wie in Beispiel 2.1 unter Verwendung der Behandlungslösung nach Beispiel 2.4 waren im wesentlichen mit denen vergleichbar, die mit der Lösung nach Beispiel 2.3 behandelt worden waren, abgesehen davon, daß der Überzug eine etwas schwächere bläuliche Färbung hatte.

## Beispiele 2.5A bis 2.5E

Es wurde eine Reihe von Passivierungslösungen zur Behandlung von verzinkten Stahltestplatten hergestellt, um ihre relative Korrosionsbeständigkeit gegenüber einem 5%igen Neutralsalz-Sprühnebel nach der Passivierung zu bewerten. Die Zusammensetzung der Lösungen 5A bis 5D sind in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

| Bestandteil                  | Konzentration, g/l |      | 2.5C | 2.5D |
|------------------------------|--------------------|------|------|------|
|                              | 2.5A               | 2.5B |      |      |
| $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ | 3,0                | 3,0  | 3,0  | 3,0  |
| $\text{NH}_4\text{HF}_2$     | 0,24               | 0,24 | 0,24 | 0,24 |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$      | 1,54               | 1,54 | 1,54 | 1,54 |
| $\text{H}_2\text{O}_2$       | 5,3                | 5,3  | 5,3  | 5,3  |
| $\text{FeNH}_4\text{SO}_4$   | —                  | 0,25 | 0,25 | 0,25 |
| $\text{CoSO}_3$              | —                  | —    | 1,6  | —    |
| $\text{NiNH}_4\text{SO}_4$   | —                  | —    | —    | 2,1  |

Lösung 2.5A enthielt nur  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen; Lösung 2.5B zusätzlich Ferro-ionen; Lösung 2.5C enthielt eine Kombination von Eisen- und Kobalt-Ionen, während Lösung 2.5D eine Kombination von Eisen- und Nickel-Ionen enthielt.

Außer den vorstehenden Lösungen wurde als Kontrolllösung eine übliche bekannte  $\text{Cr}^{6+}$ -Passivierungslösung (Beispiel 2.5E) hergestellt, die 0,63 g/l Natriumdichromat, 0,63 g/l Ammoniumhydrogenfluorid, 0,01 g/l Schwefelsäure, 0,65 g/l Salpetersäure enthielt.

Doppelsätze von 7,6 cm × 10,2 cm großen Stahlplatten wurden gereinigt und darauf Zink aus einem Cyanid-freien Elektrolyten 15 Min. bei einer Stromdichte von 2,2 A/dm<sup>2</sup> abgeschieden. Danach wurden die Platten sorgfältig gespült. Jeder Satz der verzinkten Testplatten wurde dann 20 Sek. in die jeweilige Behandlungslösung getaucht, wonach sie mit warmem Wasser gespült, an der Luft getrocknet und danach 24 Stunden liegengelassen wurden, bevor sie dem Salzsprühtest gemäß den ASTM-Standards unterworfen wurden. Die Testplatten wurden insgesamt 43 Stunden einem Salzspray ausgesetzt. Für weitere Vergleichszwecke wurden weitere Zinktestplatten ohne Passivierungsbehandlung ebenso dem Neutralsalz-Spraytest unterworfen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

## Ergebnisse des Neutralsalz-Spraytests

| Beispiel | Platte      | weiße Korrosion (%) | Roter Rost (%) |
|----------|-------------|---------------------|----------------|
| 2.5F     | unbehandelt | 50                  | 50             |
| 2.5A     | 5A          | 45—55               | 0              |
| 2.5B     | 5B          | 10—15               | 0              |
| 2.5C     | 5C          | weniger als 2       | 0              |
| 2.5D     | 5D          | weniger als 10      | 0              |
| 2.5E     | 5E          | 45—55               | 0              |

Aus den vorstehenden Testergebnissen ist zu ersehen, daß die unbehandelte Zinktestplatte, die mit der Lösung 2.5A behandelte Zinktestplatte und die mit der Lösung 2.5E behandelte Testplatte keine befriedigenden Ergebnisse liefern, die Testplatte, die mit der Lösung 2.5B behandelt ist, noch akzeptabel ist, während die mit den Lösungen 2.5C und 2.5D behandelten Testplatten den Test ordnungsgemäß passierten.

Beispiel 2.6

Es wurde eine Lösung nachstehender Zusammensetzung hergestellt:

| Bestandteil                              | Konzentration, g/l |
|--|--------------------|
| $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$             | 3,0                |
| $\text{NH}_4\text{HF}_2$                 | 0,24               |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$                  | 1,54               |
| $\text{FeNH}_4\text{SO}_4$               | 0,24               |
| $\text{H}_2\text{O}_2$                   | 5,3                |
| $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 1,0                |

Galvanisch verzinkte Testplatten, hergestellt wie in Beispiel 2.5 beschrieben, wurden 30 Sek. in die Lösung des Beispiels 2.6 getaucht, mit warmem Wasser gespült, an der Luft getrocknet, 24 Stunden gelagert und dann dem Test mit 5%igem Neutralsalzspray unterworfen. Zu Vergleichszwecken wurden Zinktestplatten mit den Lösun-



gen 2.5A und 2.5E des Beispiels 2.5 behandelt und im gleichen Salzspraytest bewertet.

Nach 48 Stunden Salzspray ergab die Prüfung der verschiedenen Platten, daß die mit der Lösung des Beispiels 2.6 behandelten Platten eine bessere Korrosionsbeständigkeit aufwiesen als die Platten, die mit den Lösungen 2.5A und 2.5E behandelt worden sind.

#### Beispiel 2.7

Es wurde eine Lösung nachstehender Zusammensetzung hergestellt:

| Bestandteil                                       | Konzentration, g/l |
|---|--------------------|
| $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$                      | 3,0                |
| $\text{NH}_4\text{HF}_2$                          | 0,24               |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$                           | 1,54               |
| $\text{FeNH}_4\text{SO}_4$                        | 0,24               |
| $\text{H}_2\text{O}_2$                            | 5,3                |
| $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 1,0                |

Galvanisch verzinkte Testplatten, hergestellt wie in Beispiel 2.5, wurden 30 Sek. in die Lösung des Beispiels 2.7 getaucht, mit warmem Wasser gespült, an der Luft getrocknet und 24 Stunden liegengelassen, bevor sie mit einem 5%igen Neutralsalzspray getestet wurden. Zu Vergleichszwecken wurden Zinktestplatten mit den Lösungen 2.5A und 2.5E des Beispiels 2.5 behandelt und im gleichen Salzspraytest bewertet.

Nach 48 Stunden Salzspray ergab die Prüfung der Platten, daß die mit der Lösung des Beispiels 2.7 behandelten Platten eine bessere Korrosionsbeständigkeit hatten als die Testplatten, die mit den Lösungen 2.5A und 2.5E behandelt worden waren.

#### Beispiel 2.8

Es wurde eine Lösung folgender Zusammensetzung hergestellt:

| Bestandteil  | Konzentration, g/l |
|--|--------------------|
| $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$   | 3,0                |
| $\text{NH}_4\text{HF}_2$   | 0,24               |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$  | 1,54               |
| $\text{FeNH}_4\text{SO}_4$   | 0,24               |
| $\text{H}_2\text{O}_2$   | 5,3                |
| $(\text{NH}_4)_4(\text{NiMoO}_{24}\text{H}_6)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 1,0                |

Galvanisch verzinkte Testplatten, hergestellt wie in Beispiel 2.5 beschrieben, wurden 30 Sek. in die Lösung des Beispiels 2.8 getaucht, mit warmem Wasser gespült, an der Luft getrocknet und 24 Stunden liegengelassen, bevor sie einem Test mit 5%igem Neutralsalzspray unterworfen wurden. Zu Vergleichszwecken wurden Zinktestplatten mit den Lösungen 2.5A und 2.5E des Beispiels 2.5 behandelt und im gleichen Salzspraytest bewertet.

Nach 48 Stunden Salzspray ergab die Prüfung der Platten, daß die mit der Lösung des Beispiels 2.8 behandelten Platten eine bessere Korrosionsbeständigkeit aufwiesen als die Platten, die mit den Lösungen 2.5A und 2.5E behandelt worden sind.

Ein relativer Vergleich der Testplatten, hergestellt nach den Beispielen 2.6, 2.7 und 2.8, zeigte, daß die Lösung des Beispiels 2.6, die Eisen-Ionen und Molybdänsäure enthielt, und die Lösung des Beispiels 2.8, die Eisen-Ionen in Verbindung mit Ammonium-6-molybdonickelat enthielt, eine bessere Korrosionsbeständigkeit besaßen, als die Testplatten, die mit der Lösung des Beispiels 2.6, die Eisen-Ionen in Verbindung mit Mangan-Ionen enthielt, behandelt worden sind. Die Testplatten, die gemäß Beispiel 2.7 und 2.8 behandelt worden sind, besaßen auch eine bessere Korrosionsbeständigkeit als die Testplatten, die mit der Lösung 2.5B des Beispiels 2.5, die nur Eisen-Ionen enthielt, behandelt worden sind, wogegen die Testplatten, die mit der Lösung des Beispiels 2.6, welche Eisen- und Mangan-Ionen enthielt, eine Korrosionsbeständigkeit aufwiesen, die etwa mit der Korrosionsbeständigkeit der mit der Lösung 2.5B behandelten Platten vergleichbar war.

#### Beispiel 3.1

Es wurde ein Konzentrat 3.1A hergestellt, nämlich eine wäßrige Lösung, die 25 g/l  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen, eingeführt als Chromsulfat, 12 g/l Ammoniumchlorid, 12 g/l Ferro-ammoniumsulfat und 4 Vol.% konzentrierte Schwefelsäure enthielt.

Ein zweites wäßriges saures Konzentrat 3.1B wurde aus 60 g/l  $\text{Cr}^{4+}$ -Ionen, zugegeben als  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , und 5 Vol.% konzentrierte Schwefelsäure hergestellt.

Es wurde eine Lösung aus Wasser, 2 Vol.% Konzentrat 3.1A, 2 Vol.% Konzentrat 3.1B und 1,5 Vol.% einer 38%igen Wasserstoffperoxidlösung hergestellt. Galvanisch verzinkte Testplatten wurden in diese Lösung 40 bis 60 Sek. eingetaucht und hatten danach hellgelbe irisierende Passivierungsfilme auf ihren Oberflächen.

## Beispiel 3.2

Es wurde ein Konzentrat 3.2A ähnlich dem Konzentrat 1A des Beispiels 1 hergestellt. Es enthielt 25 g/l  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen, 20 g/l Natriumchlorid, 40 g/l Ferrisulfat und 4 Vol.% konzentrierte Schwefelsäure.

Es wurde eine Lösung aus Wasser, 2 Vol.% Konzentrat 3.2A, 2 Vol.% Konzentrat 3.1B des Beispiels 3.1 und 1,5 bis 3 Vol.% einer 38%igen Wasserstoffperoxidlösung hergestellt. Galvanisch verzinkte Testplatten wurden in diese Lösung getaucht, wobei ähnliche Ergebnisse erhalten wurden wie in Beispiel 3.1.

## Beispiel 3.3

Es wurde ein Konzentrat 3.3A hergestellt, das dem Konzentrat 3.1A des Beispiels 3.1 entsprach, ausgenommen, daß 6 Vol.% Salpetersäure anstelle von 4 Vol.% Schwefelsäure eingesetzt wurden.

Es wurde eine Lösung aus Wasser, 2 Vol.% Konzentrat 3.3A, 2 Vol.% Konzentrat 3.1B des Beispiels 3.1 und 1,5 bis 3 Vol.% einer 38%igen Wasserstoffperoxidlösung erstellt. Galvanisch verzinkte Testplatten wurden in diese Lösung getaucht, wobei ähnliche Ergebnisse wie bei Beispiel 3.1 erhalten wurden.

## Beispiel 3.4

Es wurde ein Konzentrat 3.4A hergestellt, das dem Konzentrat 3.2A des Beispiels 3.2 entsprach, ausgenommen, daß 6 Vol.% Salpetersäure anstelle der 4 Vol.% Schwefelsäure eingesetzt wurden.

Es wurde eine Lösung aus Wasser, das 2 Vol.% Konzentrat 3.4A, 2 Vol.% Konzentrat 3.1B des Beispiels 3.1 und 1,5–3 Vol.% einer 38%igen Wasserstoffperoxidlösung enthielt, hergestellt. Es wurden galvanisch verzinkte Testplatten in die Lösung getaucht und ähnliche Ergebnisse wie bei Beispiel 3.1 erhalten.

## Beispiele 3.5A bis 3.5G

Es wurde eine Reihe von wäßrigen Lösungen hergestellt, von denen jede 1 g/l  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen, 1 g/l Salpetersäure, 1 g/l Schwefelsäure und 7 g/l Wasserstoffperoxid enthielt und einen Nenn-pH-Wert von etwa 1,5 hatte. Zu jeder Lösung wurden kontrollierte Mengen Ionen eines weiteren Metalls gegeben, um die Wirkung dieser Zusätze auf die Farbe, Härte, Widerstandsfähigkeit gegenüber Salzspray an Passivierungsfilmen zu bestimmen, die durch Eintauchen von galvanisch verzinkten Testplatten in die Lösungen von etwa 21°C etwa 30 Sek. lang bei schwacher Bewegung der Lösung erhalten worden sind.

Die Cer-Ionen wurden als eine etwa 300 g/l Cer-Ionenhaltige Lösung eingearbeitet; die Mangan-Ionen als  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; die Ferri-Ionen als  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  in verdünnter Schwefelsäure gelöst; die Molybdän-Ionen als Natrium-Molybdat-Trockensalz; die Lanthan-Ionen als eine  $\text{LaCl}_3$ -Lösung, welche etwa 85 g/l Lanthan-Ionen enthielt; und die Kobalt-Ionen als Kobaltsulfat. Die Testlösungen wurden als Beispiele 3.5A bis 3.5G bezeichnet, die Konzentration der zugesetzten Metall-Ionen ist in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3

Metall-Ionen-Konzentration g/l

| Metall-Ion       | Beispiele<br>3.5A | 3.5B | 3.5C | 3.5D | 3.5E | 3.5F | 3.5G |
|------------------|-------------------|------|------|------|------|------|------|
| $\text{Cr}^{+3}$ | 1                 | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    |
| $\text{Ce}^{+3}$ | 2                 | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    |
| $\text{Mn}^{+2}$ | —                 | 0,9  | —    | —    | —    | —    | —    |
| $\text{Fe}^{+3}$ | —                 | —    | 0,22 | —    | —    | 0,08 | 0,08 |
| $\text{Mo}^{+6}$ | —                 | —    | —    | 1,0  | —    | —    | —    |
| $\text{La}^{+3}$ | —                 | —    | —    | —    | 1,0  | —    | —    |
| $\text{Co}^{+2}$ | —                 | —    | —    | —    | —    | —    | 0,13 |

Jede Testplatte wurde nach Eintauchen in die jeweilige Lösung mit Wasser gespült, an der Luft getrocknet und visuell hinsichtlich Farbe und Klarheit bewertet. Alle in den Lösungen 3.5A bis 3.5G behandelten Testplatten waren von weitgehend gleichmäßiger heigelber Farbe, variierten aber in der Klarheit von einem klaren gelben Film zu Filmen, die trüb oder leicht trüb waren, wie dies aus Tabelle 4 zu ersehen. Jede Testplatte wurde nach dem Trocknen an der Luft sofort auf Härte des Passivierungsfilms mittels leichtem Reißen mit dem Finger getestet. Die Härtetestergebnisse der Passivierungsfilme auf den Testplatten, die in den Lösungen 3.5A bis 3.5G erhalten worden sind, sind in Tabelle 3 vergleichend gegenübergestellt. Es ist zu bemerken, daß nach 24 Stunden langem Liegen der Testplatten der Passivierungsfilm darauf hart und abriebfest war. Der Vorteil eines Passivierungsfilms, der unmittelbar nach dem Lufttrocknen hart ist, besteht darin, daß die Platte sofort weiterbearbeitet werden kann, ohne daß der abgeschiedene Film beschädigt wird. Der Oberflächenbereich jeder der Testplatten, die mit den Testlösungen 3.5A bis 3.5G behandelt worden sind, wurde auch einem Neutralsalzspray 72 Stunden lang ausgesetzt. In der Tabelle 4 ist dabei gebildeter weißer Korrosionsüberzug in Prozenten angegeben.

Tabelle 4  
Test-Ergebnisse

| Beispiel | Klarheit    | Härte | Neutralsalz-Spray<br>72 Std.<br>% weiße Korrosion |
|----------|-------------|-------|---|
| 3.5A     | leicht trüb | weich | 50  |
| 3.5B     | leicht trüb | weich | 100   |
| 3.5C     | leicht trüb | hart  | 10  |
| 3.5D     | trüb        | hart  | 0   |
| 3.5E     | leicht trüb | weich | 100   |
| 3.5F     | klar        | weich | 2   |
| 3.5G     | klar        | hart  | 0   |

Aus der in Tabelle 4 wiedergegebenen Bewertung von Klarheit und Härte ist zu ersehen, daß das Beispiel 3.5G den Test sicher bestanden hat, die Beispiele 3.5C und 3.5F annehmbar sind und die Beispiele 3.5A, 3.5B und 3.5E hinsichtlich allgemeinem Aussehen weniger akzeptabel sind. Vom Standpunkt der Korrosionsbeständigkeit aus gesehen, haben die Beispiele 3.5D, 3.5F und 3.5G den Test sicher, das Beispiel 3.5C den Test gerade noch bestanden, während die Beispiele 3.5A, 3.5B und 3.5E als nicht akzeptabel angesehen werden; es wurde der Korrosionstest nach den ASTM-Standardspezifikationen durchgeführt und die Bewertung nach einer 72 Stunden langen Behandlung mit Neutralsalzspray vorgenommen. Es ist jedoch zu bemerken, daß jede der Testplatten eine bessere Korrosionsbeständigkeit als eine unbehandelte verzinkte Testplatte besitzt und daß die Passivierungsfilme, die nach dem 72stündigen Neutralsalz-Spraytest versagten, nichtsdestoweniger für weniger harte Witterungseinflüsse annehmbar sind. Die Korrosionsbeständigkeit, die das Beispiel 3.5G zeigt, ist im wesentlichen mit der vergleichbar, die Passivierungsfilme haben, die aus den bekannten  $\text{Cr}^{6+}$ -haltigen Bädern erhalten worden sind. Es ist ohne weiteres einzusehen, daß Abwandlungen in Kombinationen und Konzentrationen der in den Testlösungen vorliegenden Metall-Ionen vorgenommen werden können, um Klarheit, Härte und Korrosionsbeständigkeit der Testplatten über die in Tabelle 4 hinaus gezeigten Ergebnisse zu verbessern und zu optimieren. Der über 72 Stunden gehende Neutralsalz-Spraytest ist verhältnismäßig hart und wird im allgemeinen für Teile angewendet, die dem Wetter ausgesetzt sind, z. B. für Kraftfahrzeugteile. Der 72stündige Neutralsalz-Spraytest wird normalerweise bei gelben aus  $\text{Cr}^{6+}$ -Bädern erhaltenen Passivierungsfilmen angewendet, obwohl für einige Anwendungsfälle nur 48 Stunden gefordert werden, während bei anderen 96 Stunden verlangt werden. Der 72stündige Test gilt somit als mittelschwere Beanspruchung.

#### Beispiele 4.1A bis 4.1G

Es wurde die folgende Reihe von  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen enthaltenden Konzentrationen hergestellt, die geeignet waren, mit Wasser verdünnt zu werden, um nach Zugabe von Oxidationsmittel und Cer- oder Lanthan-Ionen zur Regenerierung der Lösung benutzt werden zu können.

#### Konzentrat 4.1A

| Bestandteil                               | Konzentration, g/l |
|---|--------------------|
| $\text{Cr}^{+3}$                          | 24                 |
| $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 25                 |
| Ferro-ammoniumsulfat                      | 12                 |
| Natriumfluorborat                         | 15                 |
| Bernsteinsäure                            | 25                 |
| Salpetersäure (100%)                      | 60                 |

#### Konzentrat 4.1B

| Bestandteil          | Konzentration, g/l |
|----------------------|--------------------|
| $\text{Cr}^{+3}$     | 24                 |
| $\text{NaCl}$        | 20                 |
| Ferro-ammoniumsulfat | 25                 |
| Natriumsuccinat      | 55                 |
| Salpetersäure (100%) | 60                 |

## Konzentrat 4.1C

|    | Bestandteil          | Konzentration, g/l |
|----|----------------------|--------------------|
| 5  | Cr <sup>+3</sup>     | 24                 |
|    | Ferri-ammoniumsulfat | 50                 |
|    | Natriumsuccinat      | 55                 |
|    | NaCl                 | 20                 |
| 10 | Salpetersäure (100%) | 60                 |

## Konzentrat 4.1D

|    | Bestandteil          | Konzentration, g/l |
|----|----------------------|--------------------|
| 15 | Cr <sup>+3</sup>     | 24                 |
|    | Ferri-ammoniumsulfat | 50                 |
|    | Bernsteinsäure       | 25                 |
| 20 | NaCl                 | 20                 |
|    | Salpetersäure (100%) | 60                 |

## Konzentrat 4.1E

|    | Bestandteil          | Konzentration, g/l |
|----|----------------------|--------------------|
| 30 | Cr <sup>+3</sup>     | 24                 |
|    | Ferri-ammoniumsulfat | 50                 |
|    | NaCl                 | 20                 |
|    | Malonsäure           | 25                 |
| 35 | Salpetersäure (100%) | 60                 |

## Konzentrat 4.1F

|    | Bestandteil                                     | Konzentration, g/l |
|----|---|--------------------|
| 40 | Cr <sup>+3</sup>                                | 24                 |
|    | Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 30                 |
| 45 | NaCl  | 20                 |
|    | Gluconsäure                                     | 20                 |
|    | Salpetersäure (100%)                            | 60                 |

## Konzentrat 4.1G

|    | Bestandteil          | Konzentration, g/l |
|----|----------------------|--------------------|
| 55 | Cr <sup>+3</sup>     | 24                 |
|    | Ferri-ammoniumsulfat | 50                 |
|    | NaCl                 | 20                 |
|    | Maleinsäure          | 25                 |
| 60 | Salpetersäure (100%) | 60                 |

## Beispiele 4.2A bis 4.2G

65 Es wurde ein Cer-Ionenkonzentrat, das etwa 80 g/l Cer-Ionen in Form von Ceri-sulfat in verdünnter Schwefelsäure enthielt, hergestellt. Es wurde ferner ein Oxidationsmittelkonzentrat hergestellt, das etwa 35% Wasserstoffperoxid enthielt. Ferner wurde eine Reihe von Lösungen zur Bildung eines gelben Passivierungsfilms auf einem Substrat hergestellt; jede Lösung enthielt 2 Vol.% des Cer-Ionenkonzentrats, 2 Vol.% des Oxidationsmit-

tel-Konzentrats und 2 Vol.% von einem der Chrom-Konzentrate 4.1A bis 4.1G der Beispiele 4.1A bis 4.1G.

Stahlplatten wurden in einem Cyanid-freien alkalischen Zinkbad mit einem Zinküberzug versehen, danach gründlich mit Wasser gespült und dann in jede der Testlösungen etwa 30 Sek. bei leichter Bewegung der Lösung getaucht. Die Lösungen hatten eine Temperatur von 21°C und einen pH-Wert im Bereich von etwa 1,5 bis etwa 2,0. Nach Beendigung der Passivierungsbehandlung wurden die passivierten Platten mit warmem Wasser gespült und an der Luft getrocknet. Die Prüfung des Überzugs jeder der Testplatten, die in jeweils eine Lösung getaucht worden waren, ergab, daß sich ein klarer harter gelber Passivierungsfilm gebildet hatte.

#### Beispiele 4.3A bis 4.3G

Es wurde ein Lanthan-Ionen-Konzentrat hergestellt, das etwa 60 g/l Lanthan-Ionen in Form einer Lanthan-Chloridlösung enthält. Es wurde weiter ein Oxidationsmittel-Konzentrat hergestellt, das etwa 30% Wasserstoffperoxid enthält. Es wurde eine Reihe von Lösungen bereitet, die geeignet waren, einen blau glänzenden Passivierungsfilm auf einem Substrat zu bilden. Jede der Lösungen enthielt 2 Vol.% des Lanthan-Ionenkonzentrats, 2 Vol.% des Oxidationsmittelkonzentrats und 2 Vol.% von einem der Chrom-Konzentrate 4.1A bis 4.1G des Beispiels 4.1.

Verzinkte Testplatten wurden, wie in Beispiel 2 beschrieben, mit den Lösungen behandelt, danach mit warmem Wasser gespült und an der Luft getrocknet. Die Begutachtung des Überzugs jeder der Testplatten nach dem Trocknen ergab, daß sich ein glänzender klarer harter bläulich gefärbter Passivierungsfilm gebildet hatte.

Die gelben passivierten Platten der Beispiele 4.2A, 4.2B und 4.2C, die mit Lösungen aus den Konzentraten 4.1A, 4.1B und 4.1C behandelt worden waren, wurden mindestens 24 Stunden liegengelassen und dann dem Neutralsalz-Spray-Korrosionstest nach ASTM B-117 unterworfen. Die folgende Tabelle 5 gibt die Ergebnisse wieder:

Tabelle 5

| Beispiel | Chrom-Konzentrat | Neutralsalz-Spray                |   |
|----------|------------------|----------------------------------|---|
|          |                  | Test-Dauer<br>72 Std.            | 96 Std.                                   |
| 4.2A     | 4.1A             | klar mit einigen dunklen Flecken | klar mit einigen dunklen Flecken          |
| 4.2B     | 4.1B             | klar mit einigen dunklen Flecken | klar mit einigen dunklen Flecken          |
| 4.2C     | 4.1C             | klar mit einigen dunklen Flecken | einige dunkle Flecken<br>1% weiße Flecken |

Die vorstehenden Ergebnisse zeigen, daß die Platten, die mit den Lösungen aus den Konzentraten A, B und C behandelt worden sind, den 96stündigen Neutralsalz-Spraytest bestanden hatten. Ähnliche Ergebnisse wurden mit Platten erhalten, die unter Verwendung der anderen Konzentrate passiviert worden sind.

#### Beispiel 5.1

Eine Lösung zur Abscheidung eines gelben Passivierungsfilms auf einem aufnahmefähigen Substrat wurde hergestellt, indem ein  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen-haltiges Konzentrat, bezeichnet mit "Konzentrat 5.1A" nachstehender Zusammensetzung bereitet wurde:

#### Konzentrat 5.1A

| Bestandteil          | Konzentration, g/l |
|----------------------|--------------------|
| $\text{Cr}^{3+}$     | 50                 |
| Ferri-ammoniumsulfat | 30                 |
| Natriumchlorid       | 20                 |
| Salpetersäure (100%) | 60                 |
| Bernsteinsäure       | 20                 |

Die  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen wurden in Form von  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  eingeführt. Ein Cer-Ionenkonzentrat, bezeichnet mit "Konzentrat 5.1B", wurde hergestellt, das etwa 80 g/l Ceri-Ionen in Form von Ceri-sulfat in einer verdünnten (etwa 5%igen) Schwefelsäurelösung enthält. Es wurden weiter ein Oxidationsmittelkonzentrat, das etwa 35% Wasserstoffperoxid enthält, sowie ein Natriumsilicat-Konzentrat, das 300 g/l Natriumsilicat, berechnet als  $\text{SiO}_2$ , enthält, hergestellt.

Eine gelbe Passivierungslösung wurde aus Wasser, das 2 Vol.% des Konzentrats 5.1A, 2 Vol.% des Cer-Ionen-

konzentrats 5.1B, 2 Vol.% des Oxidationsmittelkonzentrats und 0,4 Vol.% des Natriumsilicat-Konzentrats enthielt, hergestellt.

Stahlplatten wurden in einem Cyanid-freien alkalischen galvanischen Bad mit einem Zinküberzug versehen, danach sorgfältig mit Wasser gespült und in die Passivierungslösung bei einer Temperatur der Lösung von 21°C und einem pH-Wert im Bereich von etwa 1,5 bis etwa 2,0 unter Bewegung der Lösung für etwa 30 Sek. eingetaucht. Die Testplatten wurden danach aus der Lösung entfernt und in warmer Umluft getrocknet.

Nach dem Trocknen wurden die Testplatten visuell begutachtet. Es zeigte sich, daß sie einen sehr harten klaren gelben Passivierungsfilm aufwiesen. Nach 24 Stunden langem Lagern wurden die Platten einem Neutralsalz-Spray-Korrosions-Test nach ASTM B-117 unterworfen. Die mit den Lösungen behandelten Platten zeigten ausgezeichnete Salzspraybeständigkeit nach mehr als 96 Stunden.

#### Beispiel 5.2

Eine Lösung, die zur Abscheidung eines gelben Passivierungsfilms auf einem aufnahmefähigen Substrat geeignet war, wurde an einem  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen enthaltenden Konzentrat, bezeichnet mit "Konzentrat 5.2A", nachstehender Zusammensetzung hergestellt:

#### Konzentrat 5.2A

| Bestandteil                                    | Konzentration, g/l |
|--|--------------------|
| $\text{Cr}^{+3}$                               | 50                 |
| Ferri-ammoniumsulfat                           | 40                 |
| Natriumchlorid                                 | 20                 |
| Salpetersäure (100%)                           | 60                 |
| Natriumsilicat (berechnet als $\text{SiO}_2$ ) | 10                 |

Es wurde eine gelbe Passivierungslösung aus Wasser, das 2 Vol.% des Konzentrats 5.2A, 2 Vol.% des Cer-Ionen-Konzentrats 5.1B des Beispiels 5.1 und 2 Vol.% des Oxidationsmittel-Konzentrats des Beispiels 5.1 enthielt, hergestellt.

Testplatten, hergestellt wie in Beispiel 5.1 beschrieben, wurden in die Lösung, die eine Temperatur von etwa 21°C und einen pH-Wert im Bereich von etwa 1,5 bis etwa 2,0 aufwies, für etwa 30 Sek. eingetaucht. Die behandelten Platten wurden in warmer Umluft getrocknet. Die getrockneten Platten zeigten einen sehr harten klaren gelben Passivierungsfilm. Nach Lagern wurden die Testplatten dem im Beispiel 5.1 beschriebenen Neutralsalz-Spray-Korrosionstest unterworfen. Sie zeigten nach mehr als 96 Stunden noch ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber dem Salzspray.

#### Beispiel 5.3

Eine Lösung, die zur Abscheidung eines gelben Passivierungsfilms auf einem aufnahmefähigen Substrat geeignet war, wurde mit einem  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen-haltigen Konzentrat, bezeichnet mit "Konzentrat 5.3A", hergestellt. Das Konzentrat hatte folgende Zusammensetzung:

#### Konzentrat 5.3A

| Bestandteil          | Konzentration, g/l |
|----------------------|--------------------|
| $\text{Cr}^{+3}$     | 50                 |
| Ferri-ammoniumsulfat | 40                 |
| Salpetersäure (100%) | 60                 |
| Natriumchlorid       | 20                 |

Es wurde eine Lösung aus Wasser, das 2 Vol.% des Konzentrats 5.3A, 2 Vol.% des Cer-Ionen-enthaltenden Konzentrats 5.1B des Beispiels 5.1, 2 Vol.% des Oxidationsmittel-Konzentrats des Beispiels 5.1 und 0,5 Vol.% des Natriumsilicat-Konzentrats des Beispiels 5.1 enthielt, hergestellt.

Verzinkte Testplatten, die in der Lösung nach dem in Beispiel 5.1 beschriebenen Verfahren behandelt und getrocknet worden waren, zeigten einen guten klaren gelben Passivierungsfilm.

Die Testplatten zeigten auch guten Salzspray-Widerstand, was ein Beweis für ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit ist.

#### Beispiel 5.4

Es wurde eine Lösung, die für die Abscheidung eines gelben Passivierungsfilms auf einem aufnahmefähigen Substrat geeignet ist, hergestellt. Dazu wurde ein  $\text{Cr}^{3+}$ -haltiges Konzentrat, dem ein quarternäres Amin-silicat



eingearbeitet war, hergestellt. Es wurde mit "Konzentrat 5.4A" bezeichnet und hatte folgende Zusammensetzung:

| Konzentrat 5.4A                                  |                   |    |
|--|-------------------|----|
| Bestandteil                                      | Konzentration g/l |    |
| Cr <sup>+3</sup>                                 | 30                | 5  |
| Quaternäres Amin-silicat*)                       | 15                |    |
| Natriumchlorid                                   | 15                | 10 |
| *) (Quram 220), berechnet als SiO <sub>2</sub> . |                   |    |

Das Cr<sup>3+</sup>-haltige Konzentrat 5.4A wurde einer langen Lagerung ausgesetzt. Es wurde festgestellt, daß es ausgezeichnete Stabilität über lange Lagerzeiten hatte.

Außerdem wurde ein zweites Konzentrat, bezeichnet mit "Konzentrat 5.4B", hergestellt, welches nachstehende Zusammensetzung hatte:

| Konzentrat 5.4B      |                    |    |
|----------------------|--------------------|----|
| Bestandteil          | Konzentration, g/l |    |
| Salpetersäure (100%) | 60                 |    |
| Schwefelsäure (100%) | 30                 | 20 |
| Ferri-sulfat         | 25                 |    |
| Cer-chlorid          | 120                | 25 |

Es wurde eine Lösung aus Wasser, das 2 Vol.% des Konzentrats 5.4A, 2 Vol.% des Konzentrats 5.4B und 2 Vol.% des Oxidationsmittel-Konzentrats, enthielt, wie in Beispiel 5.1 beschrieben, hergestellt.

Verzinkte Testplatten wurden mit der Lösung nach dem Verfahren und unter den Bedingungen, wie in Beispiel 5.1 beschrieben, in Kontakt gebracht, wonach die Platten mit warmer Umluft getrocknet wurden. Es zeigte sich, daß die Platten einen ausgezeichnet harten und klaren gelben Passivierungsfilm hatten. Sie besaßen ausgezeichneten Salzspray-Widerstand; nachdem sie 96 Stunden dem Neutralsalz-Spray-Test ausgesetzt waren, ohne daß dabei weiße Korrosion festgestellt werden konnte.

#### Beispiel 5.5

Es wurde eine zweite Reihe von verzinkten Testplatten mit der Lösung des Beispiels 5.4 unter den gleichen Bedingungen behandelt, danach mit Wasser gespült und 30 Sek. in einer wäßrigen, 10 g/l Natriumsilicat, berechnet als SiO<sub>2</sub>, enthaltenden Lösung von Raumtemperatur nachgespült, aus dem Nachspülbad herausgenommen und in warmer Luft getrocknet.

Bei der Prüfung der Testplatten wurde festgestellt, daß sie einen sehr harten klaren gelben Passivierungsfilm hatten. Nach dem Lagern wurden die Testplatten einem Neutralsalz-Spray-Korrosions-Test unterworfen; es zeigte sich, daß sie nach einer Testdauer von 96 bis 140 Stunden noch ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber dem Salzspray hatten. Diese Tests zeigten auch, daß bei Anwendung einer Silicat-Nachspülbehandlung die Anwesenheit von etwas Nitrat-Ionen in der Passivierungslösung zweckmäßig ist, um zu vermeiden, daß sich in manchen Fällen eine gewisse Trübung in den Passivierungsfilmen als Folge der Nachspülbehandlung zeigte.

#### Beispiel 5.6

Zur Herstellung einer Lösung für die Abscheidung eines blauglänzenden Passivierungsfilms auf einem aufnahmefähigen Substrat wurde ein Konzentrat, bezeichnet mit "Konzentrat 5.6A" folgender Zusammensetzung hergestellt:

| Konzentrat 5.6A       |                    |    |
|-----------------------|--------------------|----|
| Bestandteil           | Konzentration, g/l |    |
| Salpetersäure (100%)  | 30                 |    |
| Schwefelsäure (100%)  | 20                 |    |
| Bernsteinsäure        | 20                 |    |
| La—SE—Cl <sub>3</sub> | 80                 | 60 |
|                       |                    | 65 |

Es wurde eine Passivierungslösung aus Wasser, das 3 Vol.% des Konzentrats 5.4A des Beispiels 5.4, 3 Vol.% des Konzentrats 5.6A und 3 Vol.% des Oxidationsmittel-Konzentrats des Beispiels 5.1 enthielt, hergestellt.

Verzinkte Testplatten wurden mit der Lösung nach dem Verfahren, wie in Beispiel 5.1 beschrieben, behandelt. Nach dem Trocknen wurde festgestellt, daß die Platten einen ausgezeichneten blauglänzenden Passivierungsfilm hatten. Die Testplatten besaßen auch eine ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit. Nachdem sie dem Neutralsalz-Spray-Korrosionstest 48 bis 72 Stunden ausgesetzt worden waren, fehlte jegliche weiße Korrosion.

#### Beispiele 5.7.1 und 5.7.2

Es wurde ein  $\text{Cr}^{3+}$ -haltiges Konzentrat, bezeichnet mit "Konzentrat 5.7A", nachstehender Zusammensetzung hergestellt:

#### Konzentrat 5.7A

| Bestandteil                                    | Konzentration, g/l |
|--|--------------------|
| $\text{Cr}^{+3}$                               | 30                 |
| Natriumchlorid                                 | 10                 |
| Natriumsilicat (berechnet als $\text{SiO}_2$ ) | 10                 |

Es wurde eine Lösung (Beispiel 5.7.1.) zur Abscheidung eines gelben Passivierungsfilms auf einem aufnahmefähigen Substrat unter Verwendung von 2 Vol.% des Konzentrats 5.7A, 2 Vol.% des Konzentrats 5.4B des Beispiels 5.4 und 2 Vol.% des Oxidationsmittel-Konzentrats des Beispiels 5.1 bereit. Andererseits wurde eine Lösung (Beispiel 5.7.2) zur Abscheidung eines blauglänzenden Passivierungsfilms unter Verwendung von 2 Vol.% des Konzentrats 5.7A, 2 Vol.% des Konzentrats 5.6A des Beispiels 5.6 und 2 Vol.% des Oxidationsmittel-Konzentrats des Beispiels 5.1 hergestellt.

Testplatten, die, wie in Beispiel 5.1 beschrieben, behandelt worden waren, zeigten ausgezeichnete Passivierungsfilme und besaßen eine ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit.

#### Beispiel 5.8

Für eine Lösung zur Abscheidung eines blauglänzenden Passivierungsfilms auf einem aufnahmefähigen Substrat wurde ein  $\text{Cr}^{3+}$ -haltiges Konzentrat, bezeichnet mit "Konzentrat 5.8A", folgender Zusammensetzung hergestellt:

#### Konzentrat 5.8A

| Bestandteil                                    | Konzentration g/l |
|--|-------------------|
| $\text{Cr}^{+3}$                               | 30                |
| Natriumchlorid                                 | 13                |
| Natriumgluconat                                | 10                |
| Quaternäres Amin-silicat*)                     | 15                |
| *) (Quram 220), berechnet als $\text{SiO}_2$ . |                   |

Außerdem wurde ein zweites Konzentrat, bezeichnet mit "Konzentrat 5.8B", nachstehender Zusammensetzung hergestellt:

#### Konzentrat 5.8B

| Bestandteil                  | Konzentration, g/l |
|------------------------------|--------------------|
| Salpetersäure (100%)         | 60                 |
| Schwefelsäure (100%)         | 30                 |
| $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ | 30                 |

Es wurde eine Lösung aus Wasser, das 3 Vol.% des Konzentrats 5.8A, 3 Vol.% des Konzentrats 5.8B und 3 Vol.% des Oxidierungsmittel-Konzentrats des Beispiels 5.1 enthielt, hergestellt.

Galvanische verzinkte Testplatten wurden, wie in Beispiel 5.1 beschrieben, behandelt. Nach dem Trocknen wurde festgestellt, daß sie einen klaren glänzenden Passivierungsfilm hatten. Die Prüfung solcher Platten in Neutralsalzspray-Korrosionstests bewies eine gute Korrosionsbeständigkeit nach mindestens 12 bis 24 Stunden.

## Beispiel 6.1

Für eine Lösung zur Abscheidung eines gelben Passivierungsfilms auf einem aufnahmefähigen Substrat wurde ein  $\text{Cr}^{3+}$ -haltiges Konzentrat, bezeichnet mit "Konzentrat 6.1A", folgender Zusammensetzung hergestellt:

## Konzentrat 6.1A

| Bestandteil                  | Konzentration, g/l |
|------------------------------|--------------------|
| $\text{Cr}^{+3}$             | 30                 |
| Quaternäres Ammonium-silicat | 15                 |
| NaCl                         | 15                 |

Die 3wertigen Chrom-Ionen wurden als  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  eingeführt, während die Silicatverbindung in Form eines Handelsprodukts eingearbeitet wurde.

Ein Cer-Ionen-Konzentrat, bezeichnet mit "Konzentrat 6.1B", nachstehender Zusammensetzung wurde hergestellt:

## Konzentrat 6.1B

| Bestandteil                    | Konzentration, g/l |
|--------------------------------|--------------------|
| $\text{HNO}_3$ (100%)          | 60                 |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$ (100%) | 30                 |
| $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$   | 25                 |
| $\text{Ce}^{+3}$               | 120                |

Die Cer-Ionen wurden in Form einer Cer-chloridlösung, die etwa 300 g/l  $\text{Ce}^{+3}$ -Ionen enthielt, eingeführt.

Außerdem wurde ein Oxidationsmittel-Konzentrat, das etwa 35% Wasserstoffperoxid enthielt, bereitgestellt.

Dann wurde eine Reihe von Lösungen (jeweils 1 Liter) bereitet, die 3 Vol.% des Konzentrats 6.1A, 3 Vol.% des Konzentrats 6.1B und 3 Vol.% des Oxidationsmittel-Konzentrats enthielten. Um eine gealterte Lösung, die für die Passivierung von Zinkwerkstücken verwendet worden ist, nachzuahmen, wurde 1 g/l Zinkstaub in jeder Testlösung gelöst.

Eine solche Testlösung ohne weitere Zusätze wurde mit Testlösung 6.1.1 bezeichnet und diente als Vergleichsprobe. Zu einer zweiten Testlösung, mit 6.1.2 bezeichnet, wurde 1 g/l Zitronensäure und 0,4 g/l 1-Hydroxi-ethyliden-1, 1-diphosphonat als Stabilisierungsmittel gegeben. Zu einer dritten Testlösung, bezeichnet mit 6.1.3, wurde 1 g/l Zitronensäure und 0,08 g/l Hydroxi-ethyliden-1, 1-diphosphonat zugeführt.

Jede Testlösung wurde bei Raumtemperatur gerührt, um die übliche industrielle Praxis nachzuahmen. Der pH-Wert wurde zu Beginn und am Ende festgestellt und die Peroxid-Konzentration, ausgedrückt in Vol.% des 35%igen Wasserstoffperoxid-Konzentrats, das in der Lösung nach einer Periode von einem Tag zurückgeblieben war, wurde analytisch ermittelt. Die Ergebnisse waren folgende:

## Wasserstoffperoxid-Konzentration und pH-Wert

| Zeit          | Beispiel 6.1.1         |     | 6.1.2                  |     | 6.1.3                  |     |
|---------------|------------------------|-----|------------------------|-----|------------------------|-----|
|               | $\text{H}_2\text{O}_2$ | pH  | $\text{H}_2\text{O}_2$ | pH  | $\text{H}_2\text{O}_2$ | pH  |
| Beginn        | 2,56%                  | 1,6 | 2,95%                  | 1,6 | 3,05%                  | 1,4 |
| nach 3,5 Std. | 2,39%                  | —   | 2,92%                  | —   | 2,84%                  | —   |
| nach 21 Std.  | 0,83%                  | —   | 1,72%                  | —   | 2,37%                  | 1,7 |
| nach 26 Std.  | 0,50%                  | 2,5 | 1,42%                  | 1,8 | —                      | —   |

Aus den vorstehenden Ergebnissen ist zu ersehen, daß die Vergleichsprobe 6.1.1 ohne Stabilisierungsmittel das Peroxid-Oxidationsmittel schnell verliert, welches in einer Konzentration von mindestens 2 Vol.% vorliegen mußte, um geeignete Passivierung zu erhalten. Es würde daher eine vollständige Wiedernachfüllung des Oxidationsmittels bei Probe 6.1.1 nach einer Zeit von einem Tag erforderlich sein. Im Gegensatz dazu zeigt die Probe 6.1.3 nur einen geringen Verlust an Peroxid nach 21 Stunden, während die Probe 6.1.2, die eine kleinere Menge Dequest 2010 in Verbindung mit 1 g/l Zitronensäure enthält, auch eine überraschende Überlegenheit in der Peroxid-Stabilität gegenüber der Vergleichsprobe 6.1.1 aufweist.

Die Stabilisierung des pH-Wertes geht ebenfalls aus der vorstehenden Tabelle hervor. Bei der Vergleichsprobe 6.1.1 stieg der pH-Wert auf 2,5 nach 26 Stunden, was die Zugabe von Säure erforderlich machen würde, um

den pH-Wert innerhalb des gewünschten Bereiches von 1,5 bis 2,0 zu halten. Der pH-Wert der beiden anderen Proben 6.1.2 und 6.1.3 war im wesentlichen stabil und blieb im optimalen pH-Bereich während der ganzen Versuchsdauer.

#### Beispiel 6.2

Es wurde ein wäßriges Stabilisierungsmittel-Konzentrat, das 570 g/l Zitronensäure und 110 g/l 1-Hydroxi-ethyliden-1, 1-diphosphonat enthält, hergestellt. Lösungen wurden so hergestellt, wie dies in Beispiel 6.1 beschrieben. Sie enthielten 3 Vol.% Konzentrat 6.1A, 3 Vol.% Konzentrat 6.1B, 3 Vol.% des Oxidationsmittel-Konzentrats und 1 g/l Zinkstaub zur Alterung der Lösung. Eine Vergleichsprobe, bezeichnet mit 6.2.1, die kein Stabilisierungsmittel enthält, hatte anfangs eine Peroxid-Konzentration von 3%, aber nach 18 Stunden Stehen unter den Bedingungen des Beispiels 6.1 war der Peroxid-Gehalt nur noch 1,05%, was eine Regenerierung erforderlich machte. Eine zweite Testlösung, bezeichnet mit 6.2.2, wurde durch Zugabe von 2,5 ml/l des Stabilisierungsmittel-Konzentrats stabilisiert und hatte anfangs eine Peroxid-Konzentration von 3% und nach 18 Stunden eine restliche Peroxid-Konzentration von 2,43%.

#### Beispiel 6.3

Um die Wirksamkeit des Peroxid- und pH-Wert-Stabilisierungsmittels unter den in der Industrie herrschenden Bedingungen zu bewerten, wurde das Stabilisierungsmittel-Konzentrat, wie in Beispiel 6.2 beschrieben, zur Stabilisierung einer  $\text{Cr}^{3+}$ -haltigen Passivierungslösung, ähnlich der des Beispiels 6.1, verwendet. Hierbei enthielt diese Lösung  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen, Eisen-Ionen, Cer-Ionen, Säure zur Einstellung eines pH-Wertes im Bereich von 1,5 bis 2,0 bei einer Temperatur von etwa 21°C und Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel. Unter normalen Betriebsbedingungen und Fehlen eines Stabilisierungsmittels war es notwendig, das Peroxid-Oxidationsmittel jeden Morgen bei Wiederaufnahme des Betriebs durch Zugabe von 3 Vol.% eines 35%igen Wasserstoffperoxid-Konzentrats sowie durch Zugabe von 1 Vol.% nach etwa 4 Betriebsstunden zu ergänzen, um eine Mindestmenge von 2 Vol.% Oxidationsmittel im Bad aufrechtzuerhalten.

Bei Zugabe von 1 l des Stabilisierungskonzentrats zu 380 l Lösung war die Ergänzung des Peroxid-Konzentrats mit nur 1 Vol.% nach jedem Betriebstag und nur 2 Vol.% nach Stehen über das Wochenende erforderlich, um die Lösung auf geeigneter Betriebskondition zu regenerieren.

Außerdem wurde durch Zugabe des Stabilisierungsmittel-Konzentrats der pH-Wert der Lösung über die Testdauer von 6 Tagen stabilisiert; der pH-Wert blieb weitgehend konstant, so daß eine Zugabe von Säure zur Steuerung des pH-Wertes nicht notwendig wurde. Im Gegensatz dazu machte die gleiche Lösung jedoch ohne Stabilisierungsmittel, eine häufige Überwachung des pH-Wertes und periodische Zugabe von Säure zur Aufrechterhaltung des pH-Wertes in dem zweckmäßigen Bereich von 1,5 bis 2,0 erforderlich. Teile, die mit einem galvanischen Glanzzinküberzug versehen waren und unter Verwendung der vorstehend beschriebenen Lösung behandelt worden sind, wurden nach 24 Stunden Alterung einem Neutralsalzspray-Korrosionstest nach ASTM B-117 unterworfen. Die ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit des gelben Passivierungsfilms zeigte sich am Fehlen von weißer Korrosion auf den Teilen nach 96 Stunden unter dem Test.

#### Beispiel 6.4

Die Stabilisierung einer Lösung für den Einsatz in der Industrie (technische Lösung) einer Zusammensetzung wie in Beispiel 6.3 angegeben, wurde mit einem wäßrigen Stabilisierungsmittel-Konzentrat erreicht, das etwa 30 bis etwa 170 g/l 1-Hydroxi-ethyliden-1, 1-diphosphonat im Gemisch mit etwa 160 bis etwa 500 g/l Zitronensäure enthält. Das Stabilisierungsmittel-Konzentrat wurde der technischen Lösung zugegeben, so daß eine Betriebskonzentration des 1-Hydroxi-ethyliden-1, 1-diphosphonat im Bereich von etwa 0,05 bis etwa 3 g/l und eine Betriebskonzentration der Zitronensäure von etwa 0,1 bis etwa 10 g/l bereitgestellt wurde. Die Ergebnisse glichen den im Beispiel 6.3 beschriebenen Ergebnissen.

#### Beispiel 6.5

Für eine Lösung zur Abscheidung eines gelben Passivierungsfilms auf einem aufnahmefähigen Substrat wurde ein mit "Konzentrat 6.5A" bezeichnetes Konzentrat nachstehender Zusammensetzung hergestellt:

#### Konzentrat 6.5A

| Bestandteil                    | Konzentration g/l |
|--------------------------------|-------------------|
| $\text{HNO}_3$ (100%)          | 60                |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$ (100%) | 30                |
| $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$   | 25                |
| $\text{FeCl}_3$                | 5                 |
| Diphosphonat*)                 | 8,5               |
| Zitronensäure                  | 36                |
| $\text{Ce}^{+3}$               | 120               |

\*) (Dequest 2010).

Es wurde eine Lösung hergestellt, die 3 Vol.% des Chrom-Ionenkonzentrats 6.1A des Beispiels 6.1, 3 Vol.% des Konzentrats 6.5A und 3 Vol.% des Oxidierungsmittel-Konzentrats mit etwa 35% Wasserstoffperoxid enthielt.

Stahltestplatten wurden in einem Cyanid-freien alkalischen galvanischen Bad mit einem Zinküberzug versehen, danach gründlich mit Wasser gespült und in die 21°C warme, bewegte Passivierungslösung mit einem pH-Wert im Bereich von 1,5 bis 2,0 etwa 30 Sek. eingetaucht. Die Testplatten wurden danach aus der Lösung entfernt und in warmer Umluft getrocknet.

Nach dem Trocknen wurden die Platten visuell geprüft. Es wurde festgestellt, daß sie mit einem gleichmäßigen klaren gelben Passivierungsfilm versehen waren. Ein kleiner Zusatz von Ferrichlorid zur Lösung brachte eine Verbesserung der Farbtintensität des gelben Passivierungsfilms im Vergleich zu dem Film, der gemäß Beispiel 6.1 erhalten worden war.

Die Testplatten wurden nach Alterung einem Neutralsalz-spray-Test, wie in Beispiel 6.3 beschrieben, unterworfen, und es wurden ähnliche Ergebnisse erhalten.

#### Beispiel 7.1

Eine Lösung, die zur Abscheidung eines gelben Passivierungsfilms auf einem aufnahmefähigen Substrat geeignet war, wurde wie folgt hergestellt: zuerst wurde ein  $\text{Cr}^{3+}$ -haltiges Konzentrat, mit "Konzentrat 7.1A" bezeichnet, folgender Zusammensetzung hergestellt:

#### Konzentrat 7.1A

| Bestandteil          | Konzentration, g/l |
|----------------------|--------------------|
| $\text{Cr}^{+3}$     | 25                 |
| Ferri-ammoniumsulfat | 30                 |
| Natriumchlorid       | 20                 |
| Salpetersäure (100%) | 60                 |
| Bernsteinsäure       | 20                 |

Dann wurde ein Cer-Ionen-Konzentrat 7.1B bereitet, das etwa 80 g/l Cer-Ionen in Form von Ceri-sulfat in einer verdünnten (etwa 5%igen) Schwefelsäure enthielt. Ein Oxidationsmittel-Konzentrat wurde weiter hergestellt, das etwa 35% Wasserstoffperoxid enthielt.

Es wurde eine gelbe Passivierungslösung aus Wasser, 2 Vol.%-Konzentrat 7.1A, 2 Vol.% des Cer-Ionen-Konzentrats 7.1B und 2 Vol.% des Oxidationsmittel-Konzentrats 7.1C hergestellt.

Dann wurde eine wäßrige Silicat-Spüllösung, die 10 g/l Natriumsilicat, berechnet als  $\text{SiO}_2$ , enthielt, hergestellt.

Stahltestplatten wurden in einem Cyanid-freien alkalischen galvanischen Bad mit einem Zinküberzug versehen, danach gründlich mit Wasser gespült, in die 21°C warme Passivierungslösung mit einem pH-Wert zwischen 1,5 und 2,0 bei schwacher Bewegung der Lösung etwa 30 Sek. eingetaucht. Die Testplatten wurden danach aus der Lösung entfernt, mit Leitungswasser gespült und anschließend mit der Silicat-Spüllösung 30 Sek. bei etwa 21°C in Kontakt gebracht. Die so gespülten Testplatten wurden dann aus der Spüllösung entfernt und in warmer Umluft getrocknet.

Die Testplatten wurden nach dem Trocknen visuell begutachtet, und es wurde festgestellt, daß sie einen sehr harten klaren gelben Passivierungsfilm trugen. Nach mindestens 24 Stunden langem Liegen wurden die Testplatten einem Neutralsalz-spray-Korrosionstest nach ASTM B-117 unterworfen. Die so behandelten Testplatten besaßen ausgezeichneten Widerstand gegenüber Salzspray, nachdem sie dem Test 96 Stunden ausgesetzt waren.

#### Beispiele 7.2.1 bis 7.2.14

Eine Reihe von  $\text{Cr}^{3+}$ -haltigen Konzentrationen wurde hergestellt, die geeignet waren, mit Wasser verdünnt zu werden, um nach weiterem Zusatz eines Oxidationsmittels und Cer- oder Lanthan-Ionen eine entsprechende Lösung zu ergeben. Die Konzentrate hatten folgende Zusammensetzung:

#### Konzentrat 7.2A

| Bestandteil                               | Konzentration, g/l |
|---|--------------------|
| $\text{Cr}^{+3}$                          | 24                 |
| $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 25                 |
| Ferro-ammoniumsulfat                      | 12                 |
| Natriumfluoborat                          | 15                 |
| Bernsteinsäure                            | 25                 |
| Salpetersäure (100%)                      | 60                 |

## Konzentrat 7.2B

|    | Bestandteil          | Konzentration, g/l |
|----|----------------------|--------------------|
| 5  | Cr <sup>+3</sup>     | 24                 |
|    | NaCl                 | 20                 |
|    | Ferro-ammoniumsulfat | 25                 |
|    | Natriumsuccinat      | 55                 |
| 10 | Salpetersäure (100%) | 60                 |

## Konzentrat 7.2C

|    | Bestandteil          | Konzentration, g/l |
|----|----------------------|--------------------|
| 15 | Cr <sup>+3</sup>     | 24                 |
|    | Ferro-ammoniumsulfat | 50                 |
|    | Natriumsuccinat      | 55                 |
| 20 | NaCl                 | 20                 |
|    | Salpetersäure (100%) | 60                 |

## Konzentrat 7.2D

|    | Bestandteil          | Konzentration, g/l |
|----|----------------------|--------------------|
| 25 | Cr <sup>+3</sup>     | 24                 |
|    | Ferro-ammoniumsulfat | 50                 |
| 30 | Bernsteinsäure       | 25                 |
|    | NaCl                 | 20                 |
|    | Salpetersäure (100%) | 60                 |

## Konzentrat 7.2E

|    | Bestandteil          | Konzentration, g/l |
|----|----------------------|--------------------|
| 35 | Cr <sup>+3</sup>     | 24                 |
|    | Ferro-ammoniumsulfat | 50                 |
| 40 | NaCl                 | 20                 |
|    | Malonsäure           | 25                 |
| 45 | Salpetersäure (100%) | 60                 |

## Konzentrat 7.2F

|    | Bestandteil                                     | Konzentration, g/l |
|----|---|--------------------|
| 50 | Cr <sup>+3</sup>                                | 24                 |
|    | Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 30                 |
|    | NaCl  | 20                 |
| 55 | Gluconsäure                                     | 20                 |
|    | Salpetersäure (100%)                            | 60                 |

## Konzentrat 7.2G

|    | Bestandteil          | Konzentration, g/l |
|----|----------------------|--------------------|
| 60 | Cr <sup>+3</sup>     | 24                 |
|    | Ferro-ammoniumsulfat | 50                 |
| 65 | NaCl                 | 20                 |
|    | Maleinsäure          | 25                 |
|    | Salpetersäure (100%) | 60                 |



Ein Cer-Ionen-Konzentrat wurde bereitgestellt, das etwa 80 g/l Cer-Ionen in Form von Cersulfat in verdünnter Schwefelsäure enthält. Außerdem wurde ein Oxidationsmittel-Konzentrat hergestellt, das etwa 35% Wasserstoffperoxid enthält. Dann wurde eine Reihe von Lösungen (Beispiele 7.2.1 bis 7.2.7) zubereitet, die zur Bildung eines gelben Passivierungsfilms auf einem Substrat geeignet waren. Jede Lösung enthielt 2 Vol.% des Cer-Ionen-Konzentrats, 2 Vol.% des Oxidationsmittel-Konzentrats und 2 Vol.% einer der Chrom-Konzentrate 7.2A bis 7.2G.

Ein Lanthan-Ionen-Konzentrat, das etwa 60 g/l Lanthan-Ionen in Form einer Lösung von Lanthan-Chlorid enthält, und ein Oxidationsmittel-Konzentrat, das etwa 35% Wasserstoffperoxid enthält, wurden hergestellt. Eine Reihe von Lösungen (Beispiele 7.2.8 bis 7.2.14) wurde hergestellt, die zur Bildung eines blau-glänzenden Passivierungsfilms auf einem Substrat geeignet waren; jede Lösung enthielt 2 Vol.% des Lanthan-Ionen-Konzentrats, 2 Vol.% des Oxidationsmittel-Konzentrats und 2 Vol.% eines der Chrom-Konzentrate 7.2A bis 7.2G.

Verzinkte Stahlplatten, wie in Beispiel 7.1 beschrieben, wurden in jede der Lösungen (Beispiele 7.2.1 bis 7.2.14) unter den in Beispiel 7.1 angegebenen Bedingungen behandelt, wonach die passivierten Platten einer Silicat-Nachspülbehandlung mit einer wäßrigen Silicat-Spüllösung unterworfen wurden. Die Silicat-Lösungen hatten eine Silicat-Konzentration, die von etwa 1 bis etwa 40 g/l variierte, und eine Temperatur von etwa 10 bis 66°C. Die Platten wurden danach an der Luft getrocknet und einem Neutralsalzspray-Korrosionstest, wie in Beispiel 7.1 beschrieben ist, unterworfen. Es wurden ähnliche Ergebnisse, wie in Beispiel 7.1 angegeben, erhalten.

#### Beispiele 7.3.1 bis 7.3.6

Es wurde eine Reihe von Lösungen hergestellt, wie nachstehend aufgeführt:

##### Lösung 7.3A

| Bestandteil                               | Konzentration, g/l |
|---|--------------------|
| $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$              | 2,2                |
| $\text{NH}_4\text{HF}_2$                  | 0,18               |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$                   | 1,2                |
| $\text{H}_2\text{O}_2$                    | 5,3                |
| $\text{FeNH}_4\text{SO}_4^*)$             | 0,25               |
| $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 1,6                |

\*) Ferro-ammoniumsulfat =  $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

##### Lösung 7.3B

| Bestandteil                               | Konzentration, g/l |
|---|--------------------|
| $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$              | 5,6                |
| $\text{NH}_4\text{HF}_2$                  | 0,4                |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$                   | 2,7                |
| $\text{H}_2\text{O}_2$                    | 5,3                |
| $\text{FeNH}_4\text{SO}_4$                | 0,58               |
| $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 3,75               |

##### Lösung 7.3C

| Bestandteil                   | Konzentration, g/l |
|-------------------------------|--------------------|
| $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  | 3,0                |
| $\text{NH}_4\text{HF}_2$      | 0,24               |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$       | 1,54               |
| $\text{H}_2\text{O}_2$        | 5,3                |
| $\text{FeNH}_4\text{SO}_4$    | 0,25               |
| $\text{NiNH}_4\text{SO}_4^*)$ | 2,1                |

\*) Nickel-ammoniumsulfat =  $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

## Lösung 7.3D

| Bestandteil                  | Konzentration, g/l |
|------------------------------|--------------------|
| $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ | 3,0                |
| $\text{NH}_4\text{HF}_2$     | 0,24               |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$      | 1,54               |
| $\text{FeNH}_4\text{SO}_4$   | 0,24               |

| Bestandteil                              | Konzentration, g/l |
|--|--------------------|
| $\text{H}_2\text{O}_2$                   | 5,3                |
| $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 1,0                |

## Lösung 7.3E

| Bestandteil                                       | Konzentration, g/l |
|---|--------------------|
| $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$                      | 3,0                |
| $\text{NH}_4\text{HF}_2$                          | 0,24               |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$                           | 1,54               |
| $\text{FeNH}_4\text{SO}_4$                        | 0,24               |
| $\text{H}_2\text{O}_2$                            | 5,3                |
| $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 1,0                |

## Lösung 7.3F

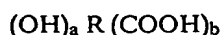
| Bestandteil  | Konzentration, g/l |
|--|--------------------|
| $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$                                     | 3,0                |
| $\text{NH}_4\text{HF}_2$   | 0,24               |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$  | 1,54               |
| $\text{FeNH}_4\text{SO}_4$                                       | 0,24               |
| $\text{H}_2\text{O}_2$   | 5,3                |
| $(\text{NH}_4)_4(\text{NiMoO}_{24})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 1,0                |

Zinktestplatten wurden, wie im Beispiel 1 beschrieben, hergestellt und in den vorstehend aufgeführten Lösungen (Beispiele 7.3.1 bis 7.3.6) unter den in Beispiel 7.1 angegebenen Bedingungen behandelt, wonach sie mit Wasser gespült und einer Nachspülbehandlung mit einer wäßrigen Silicat-Spüllösung unterworfen wurden. Die Spüllösung hatte eine Silicat-Konzentration, berechnet als  $\text{SiO}_2$ , die von etwa 1 bis etwa 40 g/l schwankte, und Temperaturen im Bereich von etwa 10 bis etwa 66°C. Die passivierten und nachgespülten Platten wurden nach dem Trocknen Salzspraytests, wie in Beispiel 7.1 beschrieben, unterworfen, und es wurden ähnliche Ergebnisse erhalten.

## Patentansprüche

1. Wäßrige saure Lösung zur Passivierung von Oberflächen aus Zink, Zinklegierungen, Cadmium, Cadmi-umlegierungen, Aluminium oder Magnesium, welche einen pH-Wert im Bereich von 1,2 bis 2,5 aufweist und Ionen von mindestens einem der Metalle Eisen, Kobalt, Molybdän, Aluminium, Chrom und Cer in Form eines Halogensalzes enthält, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Oxidationsmittel aus der Gruppe Wasserstoffperoxid oder Peroxide in einer Menge von 1 bis 20 g/l Wasserstoffperoxid oder berechnet auf Basis von dem Gewicht Wasserstoffperoxid gleicher Wirksamkeit, sowie Ionen von mindestens zwei Metallen aus der Gruppe der vorstehend genannten Metalle oder Nickel, Mangan, Lanthan und einem Lanthanidengemisch enthält, wobei diese Ionen auch als Sulfat oder Nitrat vorliegen können.
2. Lösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Ionen der Metalle Eisen und Kobalt enthält.
3. Lösung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie Ionen der Metalle Eisen und Kobalt in einer Menge von insgesamt 0,02 bis 1 g/l enthält.
4. Lösung nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Cerionen in einer Menge von 0,5 bis 10 g/l enthält.
5. Lösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Chrom(III)- und Eisen(III)-Ionen in Kombination mit Ionen von mindestens einem Metall aus der Gruppe Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Lanthan und einem Lanthanidengemisch enthält.

6. Lösung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Chrom(III)-Ionen in einer Menge von 0,05 g/l bis zur Sättigung und die Eisen(III)-Ionen in einer Menge von 0,05 bis 0,5 g/l enthält.
7. Lösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Chrom(III)-Ionen in einer Menge von 0,05 g/l bis zur Sättigung und Cerionen enthält.
8. Lösung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Ionen eines Metalls aus der Gruppe Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Lanthan, Lanthanidengemisch enthält. 5
9. Lösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Chrom(III)-Ionen in einer Menge von 0,05 g/l bis zur Sättigung und Ionen von mindestens einem Metall aus der Gruppe Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Lanthan, Cer und Lanthanidengemischen enthält und zur Verbesserung der Anfangshärte und Klarheit des Passivierungsfilms eine organische Carbonsäure der allgemeinen Formel enthält 10.



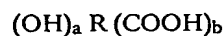
in der bedeuten:

a eine Zahl von 0 bis 6; 15

b eine Zahl von 1 bis 3; und

R C<sub>1-16</sub>-Alkyl, -Alkenyl oder -Aryl,  
sowie die badlöslichen Salze dieser Säure.

10. Lösung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Carbonsäure oder deren Salze in einer Menge von 0,05 bis 4 g/l enthält. 20
11. Lösung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Carbonsäure eine Säure aus der Gruppe Malonsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Gluconsäure, Weinsäure und Citronensäure enthält.
12. Lösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Chrom(III)-Ionen in einer Menge von 0,05 g/l bis zur Sättigung, Ionen von mindestens einem Metall der Gruppe Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Aluminium, Lanthan, Lanthanidengemisch und Cer und in bekannter Weise 1-Hydroxyethyliden-1,1-diphosphonsäure zusammen mit Citronensäure zur Herabsetzung des Verlustes an Oxidationsmittel enthält. 25
13. Lösung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie die 1-Hydroxyethyliden-1,1-diphosphonsäure in einer Menge von 0,05 bis 3 g/l und die Citronensäure in einer Menge von 0,1 bis 10 g/l enthält.
14. Lösung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich eine Carbonsäure nachstehender Formel enthält: 30



in der bedeuten: 35

a eine Zahl von 0 bis 6;

b eine Zahl von 1 bis 3; und

R C<sub>1-16</sub>-Alkyl, -Alkenyl oder -Aryl;

sowie badlösliche Salze dieser Säure.

15. Lösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Chrom(III)-Ionen in einer Menge von 0,05 g/l bis zur Sättigung, Ionen mindestens eines Metalls aus der Gruppe Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Aluminium, Lanthan, Lanthanidengemische und Cer, und ein Silikat in einer Menge von 0,01 bis 5 g/l, berechnet auf SiO<sub>2</sub>, zur Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit und der Härte des Passivierungsfilms enthält. 40
16. Lösung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Silikat ein Alkalimetall- oder Ammoniumsilikat enthält. 45
17. Lösung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Silikat ein organisches Silikat nachstehender Formel enthält:



in der bedeuten: 50

R ein quaternärer Ammoniumrest, der mit vier organischen Resten aus der Gruppe von Alkyl, Alkenyl, Alkohol, Aryl oder Alkylaryl oder Gemischen davon substituiert ist;

R' R oder ein Wasserstoffatom; 55

X eine Zahl von 1 bis 3; und

Y eine Zahl von 0 bis 15.

18. Lösung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie Halogenionen in einer Menge bis zu 8 g/l enthält.
19. Lösung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß sie Halogenionen in einer Menge von 0,1 bis 2,5 g/l enthält. 60
20. Lösung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine oberflächenaktive Substanz in einer Menge bis zu etwa 1 g/l enthält.
21. Lösung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie Sulfationen in einer Menge bis zu 15 g/l enthält. 65
22. Wäßriges Konzentrat zur Herstellung einer Lösung nach einem der vorhergehenden Ansprüche durch Verdünnen mit Wasser und dem Zusatz von Wasserstoffionen, eines Oxidationsmittels und Ionen mindestens eines der Metalle aus der Gruppe von Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Aluminium, Lanthan,

Lanthanidengemisch und Cer, dadurch gekennzeichnet, daß das Konzentrat 10 bis 80 g/l Chromionen, die vollständig in dreiwertigem Zustand vorliegen, und 5 bis 50 g/l, berechnet als  $\text{SiO}_2$ , eines organischen quarternären Ammoniumsilikats enthält.

23. Konzentrat nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich bis zu 50 g/l Halogenionen enthält.

24. Konzentrat nach Anspruch 22 oder 23, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich bis zu 5 g/l oberflächenaktiver Substanz enthält.

25. Verfahren zur Passivierung von Oberflächen aus Zink, Cadmium, Aluminium, Magnesium oder aus Legierungen der vorgenannten Metalle mit einer wäßrigen Lösung nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächen bei einer Temperatur von 4 bis 66°C für 10 Sekunden bis 1 Minute zur Bildung eines Passivierungsfilms in Kontakt gebracht werden.

26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß das passivierte Substrat, nach Spülen mit Wasser, etwa 2 Stunden mit einer verdünnten wäßrigen, ein badlösliches und verträgliches Silikat enthaltenen Lösung gespült und dann getrocknet wird.

27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß eine Spüllösung verwendet wird, die 1 bis 40 g/l Silikat, berechnet als  $\text{SiO}_2$  enthält.

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 25 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß eine Spüllösung verwendet wird, die ein anorganisches oder organisches Silikat enthält.

29. Verfahren nach einem der Ansprüche 25 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß das Spülen mit einer Spüllösung einer Temperatur von 10 bis 66°C in einer Zeit von 1 Sekunde bis 1 Minute durchgeführt wird.

30. Verfahren nach einem der Ansprüche 25 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß eine Spüllösung eingesetzt wird, die zusätzlich 0,05 bis 5 g/l Netzmittel enthält.

31. Verfahren nach einem der Ansprüche 25 bis 30, dadurch gekennzeichnet, daß die Spüllösung zusätzlich 1 bis 50 g/l emulgierbares Öl enthält.

32. Verfahren nach einem der Ansprüche 25 bis 30, dadurch gekennzeichnet, daß eine Spüllösung verwendet wird, die zusätzlich ein Alkalimetall- und/oder Ammonium-Nitrit in einer Menge von 0,1 bis 1 g/l enthält.

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images problems checked, please do not report the problems to the IFW Image Problem Mailbox**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**